



HAL
open science

Photocatalyseurs nanocomposites UCNP@SiO₂@ZnO, activés par rayonnement proche infrarouge, pour la dépollution des eaux usées

David Hu

► **To cite this version:**

David Hu. Photocatalyseurs nanocomposites UCNP@SiO₂@ZnO, activés par rayonnement proche infrarouge, pour la dépollution des eaux usées. Matériaux. Sorbonne Université, 2021. Français. NNT : 2021SORUS017 . tel-04063743

HAL Id: tel-04063743

<https://theses.hal.science/tel-04063743v1>

Submitted on 10 Apr 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Sorbonne Université

École doctorale 397 – Physique et Chimie des matériaux

Laboratoire de Réactivité de Surface

Photocatalyseurs nanocomposites UCNP@SiO₂@ZnO, activés par rayonnement proche infrarouge, pour la dépollution des eaux usées

Par **David HU**

Thèse de doctorat de Chimie

Dirigée par Juliette BLANCHARD et Souhir BOUJDAY

Soutenance prévue le 08 avril 2021

Devant un jury composé de :

Mme Nadine MILLOT , Professeure, Université de Bourgogne	Rapportrice
M. Gilles LEDOUX , Directeur de Recherche, Université Claude Bernard Lyon 1	Rapporteur
M. Bruno CHAUDRET , Directeur de Recherche, INSA	Examineur
Mme Sophie CASSAIGNON , Professeure, Sorbonne Université	Examinatrice
M. Fiorenzo VETRONE , Professeur, INRS	Examineur
M. Christophe COLBEAU-JUSTIN , Professeur, Université Paris-Saclay	Examineur
Mme Guyène COSTENTIN , Directrice de Recherche, Sorbonne Université	Invitée
Mme Souhir BOUJDAY , Professeure, Sorbonne Université	Directrice de thèse
Mme Juliette BLANCHARD , Chargée de Recherche, Sorbonne Université	Directrice de thèse

*« Notre plus grande faiblesse réside dans l'abandon.
La façon la plus sûre de réussir est d'essayer une autre fois. »*
Thomas A. Edison

Remerciements

Ma thèse de Doctorat a été effectuée au Laboratoire de Réactivité de Surface (LRS) de Sorbonne Université. Je remercie Mme Hélène Pernot, directrice du LRS, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire et m'avoir donné l'opportunité de mener à bien mes travaux de thèse.

Ces travaux de thèse ont été réalisés avec le soutien de l'Agence Nationale de la Recherche (ANR), que je tiens à remercier pour le financement ayant permis ce doctorat dans le cadre du projet ANR UpPhotoCat.

Mes plus sincères et chaleureux remerciements vont à mes directrices de thèse Mme Juliette Blanchard et Mme Souhir Boujday. Je ne pourrais exprimer toute ma gratitude envers la confiance et la grande liberté qui m'ont été accordées pour l'avancement de ces travaux de thèse, ainsi que leur bienveillance à mon égard tout au long de ces années. Je suis énormément reconnaissant envers le soutien, les encouragements, la patience, l'enthousiasme et la gentillesse dont elles ont fait preuve, même dans les moments difficiles. Sous leur direction, j'ai vécu une expérience formatrice et très enrichissante. Leurs compétences et leur attention au détail m'ont motivé à élargir les miens, pendant que les échanges d'idées et autres discussions ont été fortement instructifs. Je ne pourrais imaginer avoir évolué aux côtés de meilleures directrices de thèse et exprimer toute ma reconnaissance en ces quelques lignes.

Je remercie également Mme Gylène Costentin pour sa disponibilité et son implication lors des diverses sollicitations, ses encouragements vis-à-vis de mon travail et la puissance de travail dont elle a fait preuve lors de la relecture de ce manuscrit.

Mes remerciements s'adressent aussi à M. Christophe Colbeau-Justin pour m'avoir formé à la réalisation et à l'analyse des caractérisations par Conductivité micro-onde résolue en temps à l'Institut de Chimie Physique (ICP). Merci par ailleurs d'avoir accepté d'être membre de mon jury de soutenance.

J'adresse ensuite mes remerciements à M. Fiorenzo Vetrone pour m'avoir accueilli durant trois semaines à l'Institut National de la Recherche Scientifique (INRS) et d'avoir accepté d'être membre de mon jury de soutenance. Un grand merci à Mme Ting Cheng qui m'a

longtemps fourni des nanoparticules d'upconversion (UCNPs), avant qu'elle ne me forme à leur synthèse durant mon séjour à l'INRS. Son aide fût précieuse et ses conseils m'ont permis d'assimiler les spécificités techniques liées à la synthèse et à la caractérisation des UCNPs.

Je remercie sincèrement Mme Nadine Millot et M. Gilles Ledoux de m'avoir fait l'honneur d'être les rapporteurs de mon travail, et je tiens à remercier Mme Sophie Cassaignon ainsi que M. Bruno Chaudret d'avoir accepté d'être membres du jury de soutenance.

Je remercie M. Jean-Marc Krafft dont les larges connaissances en spectroscopie et en optique m'ont été d'une grande aide. Ses conseils avisés ont permis d'enrichir mon bagage analytique et faciliter notamment la mise en place technique des méthodes de mesure.

Merci à Mme Sandra Casale pour les analyses chimiques à rayons X par microscopie électronique en transmission et à M. David Montero pour les caractérisations par microscopie électronique à balayage, ainsi que pour les agréables discussions durant ou en-dehors des séances de caractérisation.

Ces années de thèse ont été l'occasion pour moi d'exercer en tant qu'enseignant au sein des parcours de formation de Sorbonne Université. Je remercie l'ensemble du personnel de l'université que j'ai été amené à côtoyer. J'ai également eu la chance d'encadrer le travail d'étudiants venus faire un stage au LRS. Pour leur motivation et leur implication, j'exprime mes remerciements à M. Thomas Naillon, Mme Inès Guendouze et Mme Chloë Le Bruchec.

J'adresse mes remerciements à tous les membres (passés et actuels) du LRS, pour leur aide et moments chaleureux partagés au quotidien. Un merci tout spécial à mes chers collègues de bureau : M. Médéric Lequeux, Mme Somia Tomane, M. Vincent Pellas, M. Yacine Mazouzi et Mme Sunyoung Hur, avec qui j'ai passé de très bons moments et sans qui le bureau n'aurait pas été aussi animé. Je tiens également à remercier Mme Michèle Salmain de l'Institut Parisien de Chimie Moléculaire (IPCM) ainsi que Mme Lu Zhang et M. Alexis Loiseau pour les moments partagés ainsi que leur aide.

Je remercie particulièrement mes amis qui ont suivi mes aventures pendant ces années de doctorat et qui m'ont permis de décompresser ou de m'aérer l'esprit. Enfin, je remercie de tout cœur ma famille pour son soutien, notamment ma mère qui m'a toujours laissé libre et soutenu dans mes choix ; et mon petit frère Didier qui a tant bien que mal essayé de me remotiver dans les périodes difficiles de la rédaction.

Sommaire

Abréviations	i
Liste des figures	iii
Liste des tableaux	xxiii
Introduction générale.....	1
Chapitre 1. Contexte du projet et étude bibliographique	7
1.1. Assainissement des eaux usées	11
1.1.1. Enjeu environnemental	11
1.1.2. Hydrocarbures aromatiques polycycliques.....	14
1.1.3. Solutions	17
1.2. Photocatalyse pour la dépollution des eaux usées.....	20
1.2.1. Principe et mécanisme	21
1.2.2. TiO ₂ et ZnO	24
1.2.3. Limites dans l'application de la photocatalyse.....	26
1.3. Nanoparticules d'upconversion	28
1.3.1. Procédé d'upconversion.....	29
1.3.2. Dopants lanthanides	30
1.3.3. Matrice hôte	33
1.3.4. Facteurs influençant la luminescence d'upconversion	35
1.3.5. Voies de synthèse.....	39
1.4. Hydrophilisation de nanoparticules hydrophobes.....	41
1.4.1. Hydrophilisation par échange de ligands.....	41

1.4.2. Hydrophilisation par recouvrement	43
1.4.3. Hydrophilisation par enrobage de silice	43
1.5. Méthodes d'enrobage de ZnO.....	60
1.5.1. Mécanisme de formation du ZnO	61
1.5.2. Enrobage de ZnO par microémulsion en phase inverse	64
1.5.3. Par voie sol-gel	65
1.5.4. Par synthèse hydrothermale assistée par micro-ondes.....	69
1.5.5. Par hétérocoagulation	72
1.6. Nanocomposites UCNP@semi-conducteur.....	77
1.6.1. Systèmes existants	79
1.6.2. Limites actuelles	83
1.7. Objectifs du projet	84
Références	86
Chapitre 2. Protocoles expérimentaux et techniques de caractérisation... 107	
2.1. Matériels.....	111
2.2. Protocoles de synthèse.....	113
2.2.1. Synthèse des nanoparticules d'upconversion	113
2.2.2. Modification de surface des nanoparticules d'upconversion.....	115
2.2.2.a. Échange de l'oléate par un silsesquioxane.....	115
2.2.2.b. Enrobage de silice à travers la méthode de Stöber modifiée	115
2.2.2.c. Enrobage de silice par microémulsion en phase inverse	116
2.2.3. Préparation des composites sans cœur d'upconversion.....	117
2.2.3.a. Synthèse des nanoparticules de silice	117
2.2.3.b. Synthèse de nanoparticules et de nanobâtonnets de ZnO	117
2.2.3.c. Synthèse de SiO ₂ @ZnO par hétérocoagulation	119

2.2.3.d. Synthèse de SiO ₂ @ZnO par voie hydrothermale assistée par micro-ondes	120
2.2.4. Préparation des photocatalyseurs composites avec cœur d'upconversion.....	121
2.2.4.a. Synthèse de UCNP@SiO ₂ @ZnO par hétérocoagulation.....	121
2.2.4.b. Synthèse de UCNP@SiO ₂ @ZnO par voie hydrothermale assistée par micro-ondes.....	122
2.3. Tests photocatalytiques.....	123
2.3.1. Sous rayonnement UV	123
2.3.2. Sous rayonnement proche infrarouge	125
2.4. Techniques de caractérisation.....	127
2.4.1. Spectrométrie UV-visible-proche infrarouge	127
2.4.2. Diffusion dynamique de la lumière et potentiel zêta	128
2.4.3. Diffraction des rayons X.....	130
2.4.4. Microscopie électronique en transmission et spectroscopie à rayons X à dispersions d'énergie.....	131
2.4.5. Microscopie électronique à balayage.....	133
2.4.6. Spectroscopie de photoluminescence	134
2.4.7. Conductivité micro-ondes résolue en temps.....	135
Références	139
Chapitre 3. Nanoparticules d'upconversion et leur hydrophilisation	141
Introduction	145
3.1. Nanoparticules d'upconversion	149
3.1.1. Morphologie des LiYF ₄ :Yb ³⁺ ,Tm ³⁺	149
3.1.2. Photoluminescence des LiYF ₄ :Yb ³⁺ ,Tm ³⁺	151
3.1.2.a. Dépendance de la luminescence d'upconversion à la taille des nanoparticules	152
3.1.2.b. Influence de la densité de puissance sur les propriétés luminescentes	154

3.1.2.c.	Évolution de la luminescence d'upconversion des nanoparticules en fonction de leur concentration.....	157
3.1.3.	Bilan intermédiaire	158
3.2.	Enrobage de silice par microémulsion en phase inverse	160
3.2.1.	Variation de l'épaisseur de l'enrobage de silice	160
3.2.2.	Photoluminescence des nanoparticules d'upconversion enrobées de silice	168
3.2.2.a.	Dépendance de la luminescence d'upconversion en fonction de l'épaisseur de silice	168
3.2.2.b.	Évolution des propriétés luminescentes des nanoparticules enrobées de silice en fonction de la densité de puissance du laser	171
3.2.3.	Bilan intermédiaire	172
3.3.	Échange de l'oléate par un silsesquioxane.....	174
3.3.1.	Échange de ligands	175
3.3.2.	Enrobage de silice par une méthode de Stöber modifiée.....	178
	Conclusion et perspectives.....	182
	Références	183

Chapitre 4. Optimisation de l'enrobage de ZnO sur nanoparticules de silice modèles

	Introduction	189
4.1.	Synthèse de nanoparticules de silice modèles.....	191
4.1.1.	Temps de réaction.....	192
4.1.2.	Augmentation du volume de synthèse.....	195
4.1.3.	Bilan intermédiaire	198
4.2.	Préparation de nanoparticules et de nanobâtonnets de ZnO	199
4.2.1.	Morphologie des nanoparticules et des nanobâtonnets de ZnO	199
4.2.2.	Propriétés optiques.....	207
4.2.3.	Propriétés électroniques.....	210

4.2.4.	Propriétés photocatalytiques	214
4.2.5.	Bilan intermédiaire	217
4.3.	Hétérocoagulation des nanobâtonnets de ZnO sur les nanoparticules de silice modèles	219
4.3.1.	Optimisation des conditions de l'hétérocoagulation.....	219
4.3.1.a.	Choix du milieu.....	220
4.3.1.b.	Variation du rapport en masse r	226
4.3.1.c.	Temps de réaction	228
4.3.1.d.	Adsorption de nanobâtonnets de différents rapports d'aspect	229
4.3.2.	Propriétés optiques des hétéroagrégats obtenus	234
4.3.3.	Propriétés électroniques.....	235
4.3.4.	Propriétés photocatalytiques	238
4.3.5.	Bilan intermédiaire	240
4.4.	Formation de l'enrobage de ZnO par voie hydrothermale assistée par micro-ondes.....	241
4.4.1.	Optimisation des conditions de synthèse	242
4.4.1.a.	Rôle des germes sur la surface de silice.....	243
4.4.1.b.	Variation de la concentration en précurseurs.....	246
4.4.1.c.	Remplacement du PVP par du citrate de sodium.....	252
4.4.1.d.	Influence du pH de la solution de croissance.....	258
4.4.1.e.	Temps de réaction	265
4.4.2.	Propriétés optiques.....	266
4.4.3.	Propriétés électroniques.....	268
4.4.4.	Propriétés photocatalytiques	272
4.5.	Discussion.....	275
	Conclusion et perspectives.....	278
	Références	280

Chapitre 5. Étude des photocatalyseurs composites avec cœur d'upconversion.....	283
Introduction	287
5.1. Photocatalyseurs composites obtenus par hétérocoagulation....	289
5.1.1. Adsorption de nanobâtonnets de ZnO de différents rapports d'aspect sur UCNP@SiO ₂	289
5.1.2. Propriétés optiques des hétéroagrégats obtenus.....	293
5.1.3. Propriétés électroniques.....	298
5.1.4. Propriétés photocatalytiques	302
5.1.5. Bilan intermédiaire	306
5.2. Photocatalyseurs composites obtenus par voie hydrothermale assistée par micro-ondes	307
5.2.1. Morphologie des UCNP@SiO ₂ @ZnO préparés.....	307
5.2.2. Propriétés optiques des composites obtenus.....	312
5.2.3. Propriétés électroniques.....	314
5.2.4. Propriétés photocatalytiques	318
Conclusion et perspectives.....	322
Références	324
Conclusion générale et perspectives	325
Annexe	333
A. Images MET des trois lots d'UCNPs.....	337
B. Reproductibilité de l'enrobage de silice selon le lot d'UCNPs.....	338
C. Reproductibilité concernant la variation de l'épaisseur de la couche de silice	340
D. Échange de ligands	343
E. Comparaison complémentaire des analyses de TRMC	344

Abréviations

AA	Acide ascorbique
AEE	Agence Européenne pour l'Environnement
ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry
B[a]P	Benzo[a]pyrène
BC	Bande de conduction
BV	Bande de valence
CIRC	Centre International de la Recherche sur le Cancer
CMA	Concentration maximale autorisée
CTAB	Bromure de cétrimonium
DLS	Diffusion dynamique de la lumière
DRX	Diffraction des rayons X
EDX	Analyseur de rayons X à dispersions d'énergie
Eg	Gap d'énergie
ESA	Absorption à l'état excité
ETU	Addition de photons par transfert d'énergie
FRET	Transfert d'énergie par résonance de fluorescence
HAPs	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
HMTA	Hexaméthylènetétramine
IR	Infrarouge
Ln ³⁺	Lanthanides trivalents

MEB	Microscopie électronique à balayage
MET	Microscopie électronique en transmission
NaCit	Citrate de sodium
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
ONU	Organisation des Nations Unies
PA	Avalanche de photons
PBT	Persistant, bioaccumulable et toxique
PCN	Point de charge nulle
PVP	Polyvinylpyrrolidone
SC	Semi-conducteur
TEOS	Orthosilicate de tétraéthyle
TMA-POSS	Octakis(tétraméthylammonium)-T8-silsesquioxane
TRMC	Conductivité micro-ondes résolue en temps
UC	Upconversion
US-EPA	United States Environmental Protection Agency
UV	Ultraviolet

Liste des figures

Chapitre 1. Contexte du projet et étude bibliographique

Figure 1.1. Sources de pollution de l'eau. ⁵	12
Figure 1.2. Risques de pollution des eaux à travers le monde. ⁶	12
Figure 1.3. Étapes de traitements des eaux usées.....	17
Figure 1.4. Applications de la photocatalyse.	20
Figure 1.5. Illustration du mécanisme de la photocatalyse.	21
Figure 1.6. Positions des gaps d'énergie de divers semi-conducteurs, comparés aux potentiels rédox de certains couples dans l'eau à pH 7. ³⁹	24
Figure 1.7. Exemples de structure cristalline du TiO ₂ : (a) anatase et (b) rutile. ^{40,41}	24
Figure 1.8. Structure cristallographique du ZnO wurtzite. ⁴³	25
Figure 1.9. Composition du spectre solaire. ³²	27
Figure 1.10. Spectres UV-visible de différentes eaux usées (à gauche) ⁶¹⁻⁶⁴ et coefficients d'absorption (échelle log) de quelques HAPs (à droite). ⁶⁵	27
Figure 1.11. Illustration des différents domaines d'applications des UCNPs.....	28
Figure 1.12. Principaux mécanismes d'UC au sein d'UCNP : (a) l'absorption à l'état excité (ESA), (b) l'addition de photons par transfert d'énergie (ETU) et (c) l'avalanche de photons (PA). ⁷¹	30
Figure 1.13. Spectres d'émission normalisés de complexes de lanthanides en solution, illustrant le large domaine d'émission des lanthanides et la finesse des bandes d'émission. ⁷³	31
Figure 1.14. Diagramme d'énergie des différents lanthanides. ⁷⁶	31
Figure 1.15. Mécanisme d'upconversion au sein des UCNPs co-dopées par (a) Yb ³⁺ et Er ³⁺ , (b) Yb ³⁺ et Tm ³⁺ ainsi que (c) Yb ³⁺ et Ho ³⁺ . ⁷⁸	32
Figure 1.16. Suspensions colloïdales de (a) NaYF ₄ :Yb ³⁺ ,Er ³⁺ ainsi que (b) NaYF ₄ :Yb ³⁺ ,Tm ³⁺ dans le cyclohexane et leurs spectres de luminescence sous excitation à 980 nm. ⁷⁰	33

Figure 1.17. Spectre d'émission des LiYF ₄ :Yb ³⁺ (25%), Tm ³⁺ (0,5%) dispersées dans le toluène, sous excitation à 980 nm. ⁹³	35
Figure 1.18. Spectres d'émission de (a) NaYF ₄ :Yb ³⁺ (20-40%), Tm ³⁺ (0,5%), (b) NaYF ₄ :Yb ³⁺ (20%), Tm ³⁺ (0,2-5%), sous excitation à 980 nm. Spectres normalisés (a) sur la bande d'émission à ~ 650 nm et (b) sur la bande à ~ 695 nm. ⁸⁷	36
Figure 1.19. (A) Spectres d'émission de LiYF ₄ :Yb ³⁺ (25%),Tm ³⁺ en fonction du pourcentage en Tm ³⁺ , nanoparticules dispersées dans le toluène, excitées à 976 nm ; ⁹⁵ (B) intensité d'émission de LiYF ₄ :Yb ³⁺ ,Tm ³⁺ (0,5%) en fonction du pourcentage en Yb ³⁺ , nanoparticules dispersées dans le toluène et excitées à 980 nm. ⁹³	37
Figure 1.20. Spectres d'émission normalisés de NaYF ₄ :Yb ³⁺ ,Er ³⁺ de différentes tailles sous excitation à 980 nm (a) et variation de la luminescence des nanoparticules en fonction de la taille (b). ¹⁰⁹	37
Figure 1.21. Spectres d'émission de NaGdF ₄ :Yb ³⁺ ,Tm ³⁺ de 10 à 25 nm (a) et des mêmes nanoparticules enrobées d'une couche de NaGdF ₄ de 2,5 nm d'épaisseur (b), dispersés dans le cyclohexane et sous excitation à 980 nm. Les spectres sont normalisés (a) sur la bande à 800 nm et (b) sur la bande à 480 nm. ⁹²	38
Figure 1.22. Images MET d'UCNPs synthétisées par décomposition thermique : (a) LiYF ₄ , ⁹⁵ (b) NaYF ₄ ¹¹⁷ et (c) NaGdF ₄ . ¹¹⁸	40
Figure 1.23. Illustration schématique des stratégies d'échange de ligands. ¹¹⁹	41
Figure 1.24. Schéma illustrant l'élimination de l'oléate présent à la surface des UCNPs. ¹²⁰ ..	42
Figure 1.25. Représentation de la surface d'un UCNP et de la coordination d'un oléate avec un Ln ³⁺ . ¹²⁰	43
Figure 1.26. Images MET d'UCNPs enrobées d'une couche de silice : (a) dense, ¹⁴⁵ (b) mésoporeuse, ¹⁴⁶ (c) coquille creuse mésoporeuse. ¹⁴⁷	44
Figure 1.27. Intensité d'émission en fonction de l'épaisseur de la couche de silice. ¹⁴⁸ (a) Y ₂ O ₃ :Er ³⁺ ,Yb ³⁺ dans l'eau, (b) Y ₂ O ₃ :Er ³⁺ ,Yb ³⁺ -PVP, (c-e) Y ₂ O ₃ :Er ³⁺ ,Yb ³⁺ -PVP@SiO ₂	45
Figure 1.28. Spectres de photoluminescence de NaYF ₄ :Yb ³⁺ ,Tm ³⁺ nues ou recouvertes de silice, dispersées dans l'eau ou l'eau lourde. ¹¹³	45
Figure 1.29. Représentation schématique de la cinétique d'hydrolyse (H), de condensation (C) et de dissolution (D) en fonction du pH. ¹⁵¹	47

Figure 1.30. Représentation générale du mécanisme de croissance des nanoparticules de silice (A) basé sur l'addition de monomère et (B) sur l'agrégation de nanoparticules primaires. ¹⁵²	48
Figure 1.31. Images MET de (a) NaYF ₄ :Yb ³⁺ ,Er ³⁺ -PVP@SiO ₂ avec un cœur de 48 nm et une couche de 10 nm, ¹⁵⁷ (b) Y ₂ O ₃ :Yb ³⁺ ,Er ³⁺ -PVP@SiO ₂ avec un cœur de 72 nm et une couche de 8 nm. ¹⁴⁸	49
Figure 1.32. Images MET de (a) NaYF ₄ :Yb ³⁺ ,Tm ³⁺ @mSiO ₂ avec un cœur de 28 nm et une couche de 30 nm, ¹³⁵ (b) NaGdF ₄ :Yb ³⁺ ,Er ³⁺ @mSiO ₂ avec un cœur de 12 nm et une couche de 25 nm ¹³⁶ et (c) NaYF ₄ :Yb ³⁺ ,Tm ³⁺ @mSiO ₂ avec un cœur de 28 nm et une couche de 10 nm. ¹³⁷	49
Figure 1.33. Images MET de NaYF ₄ :Yb ³⁺ ,Er ³⁺ @NaYF ₄ :Yb ³⁺ ,Nd ³⁺ @mSiO ₂ avec un cœur d'upconversion de NaYF ₄ :Yb ³⁺ ,Er ³⁺ @NaYF ₄ :Yb ³⁺ ,Nd ³⁺ ayant un diamètre de 32 nm et une couche de silice (a) inhomogène de 5 nm ou (b) de 30 nm. ¹⁵⁹	50
Figure 1.34. Représentation schématique des nano-gouttelettes d'eau.....	50
Figure 1.35. Structure d'éthers de polyéthylèneglycol et d'alkylphénol.	51
Figure 1.36. Diagramme ternaire représentant les domaines de composition où la microémulsion en phase inverse se forme pour le mélange eau/Igepal CO-520/cyclohexane et celui ammoniacque/Igepal CO-520/cyclohexane (avec NP-5 = Igepal CO-520). ¹⁶⁵	52
Figure 1.37. Images MET de nanoparticules, enrobées de silice par microémulsion en phase inverse, ayant des dimensions et morphologies différentes : (a) quantum dots de CdSe/CdS/ZnS de 5 nm, ¹⁶⁸ (b) nanoparticules d'au de 11 nm, ¹⁶⁹ (c) nanoparticules de Fe ₃ O ₄ de 20 nm, ¹⁷⁰ (d) nanotiges de CdSe/CdS ayant une longueur de 134 nm et un rapport d'aspect de 19,1, ¹⁷¹ (e) nanobipyramides de LiYF ₄ :Yb ³⁺ ,Tm ³⁺ ayant une longueur de 78 nm et une largeur de 43 nm, ¹⁷² et (f) microhexagones de NaYF ₄ :Yb ³⁺ ,Er ³⁺ ayant un diamètre de 266 nm. ¹⁷³	54
Figure 1.38. Illustration du mécanisme d'enrobage de silice, par microémulsion en phase inverse sur des nanoparticules de Fe ₃ O ₄ . ¹⁷⁴	54
Figure 1.39. Images MET des Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ obtenus par microémulsion en phase inverse en introduisant différents volumes d'Igepal CO-520 : (i) 0 μL, (ii) 100 μL, (iii) 200 μL, (iv) 300 μL, (v) 400 μL, (vi) 500 μL, (vii) 2500 μL, et (viii) 5000 μL ; avec m(Fe ₂ O ₃) = 5 mg, V(TEOS) = 100 μL, V(NH ₄ OH) = 100 μL et V(cyclohexane) = 11 mL. ¹⁷⁵	55

Figure 1.40. Images MET des Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ obtenues par microémulsion en phase inverse en introduisant différentes masses de nanoparticules de Fe ₃ O ₄ (diamètre initial de 20,6 nm) : (i) 1 mg, (ii) 3 mg, (iii) 5 mg, (iv) 7 mg et (v) 10 mg ; avec V(Igepal CO-520) = 300 µL, V(TEOS) = 100 µL, V(NH ₄ OH) = 100 µL et V(cyclohexane) = 11 mL. (vi) Évolution de l'épaisseur de silice en fonction de la masse introduite de Fe ₃ O ₄ . ¹⁷⁵	56
Figure 1.41. Images MET des Au@SiO ₂ ayant tous un enrobage de 15,5 nm, en introduisant des nanoparticules d'or de tailles différentes à des masses optimisées : (A) 7 nm – 3 mg, (B) 11 nm – 11 mg et (C) 17 nm – 39 mg ; avec V(Igepal CO-520) = 350 µL, V(TEOS) = 10 µL, V(NH ₄ OH) = 200 µL et V(cyclohexane) = 6 mL. Barres d'échelle de 20 nm. ¹⁶⁹	57
Figure 1.42. Images MET de nanoparticules de NaGdF ₄ :Yb ³⁺ ,Er ³⁺ avec un diamètre de 19 nm enrobés d'une couche de silice ayant une épaisseur de : (a) 2 nm, (b) 4 nm, (c) 6 nm, (d) 8 nm et (e) 12 nm ; avec m(NaGdF ₄ :Yb ³⁺ ,Er ³⁺) = 20 mg, V(Igepal CO-520) = 500 µL, V(NH ₄ OH) = 80 µL et V(cyclohexane) = 11 mL. ¹⁷⁹	58
Figure 1.43. Variété et dimensionnalités des nanostructures de ZnO.	60
Figure 1.44. Diagramme de prédominance des complexes de Zn ²⁺ , dans l'eau à 25°C. ⁴⁴	63
Figure 1.45. Evolution de la morphologie des microstructures de ZnO selon le pH. ²¹⁴	63
Figure 1.46. Image MET de SiO ₂ @ZnO obtenus par microémulsion en phase inverse (à gauche) et image MEB du même échantillon (à droite). ²³¹	64
Figure 1.47. Formation de l'enrobage de ZnO proposé par Zhang et al. ²⁴⁰	66
Figure 1.48. Images MET de (a) Au@ZnO ayant un diamètre de 100 nm avec un cœur large de 50 nm, ²⁴² (b) Au@ZnO avec un diamètre de 105 nm avec un cœur de 50 nm, ²⁴³ (c) Au@ZnO de 68 nm de diamètre, ²⁴⁶ et (d) NaYF ₄ :Yb ³⁺ ,Tm ³⁺ @ZnO ayant un diamètre de 58 nm avec un cœur de 50 nm. ²⁴⁰	66
Figure 1.49. Images MET de (a) SiO ₂ @ZnO, ²⁵⁰ (b-c) Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @ZnO ^{248,249} et (d) LiYF ₄ :Ce ³⁺ @SiO ₂ @ZnO. ²⁵⁷	67
Figure 1.50. Représentation schématique de la formation de microcomposites Fe ₃ O ₄ @ZnO en forme d'oursin. ²⁵⁸	67
Figure 1.51. Images MEB de (a) Fe ₃ O ₄ -PVP, (b) Fe ₃ O ₄ -PVP avec des germes de ZnO et (c) Fe ₃ O ₄ @ZnO. ²⁵⁸	68
Figure 1.52. Illustration de la méthode de synthèse et images MET de (A) NaYF ₄ , (B) NaYF ₄ @SiO ₂ et (C) NaYF ₄ @SiO ₂ @ZnO. ²⁵⁹	68

Figure 1.53. Représentation schématique d'un chauffage conventionnel (à gauche) et d'un chauffage assisté par micro-ondes (à droite). ²⁶⁰	70
Figure 1.54. Représentation schématique des étapes amenant l'enrobage de Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ par du ZnO, sous irradiation micro-ondes.....	70
Figure 1.55. Image MEB de (a2) Fe ₃ O ₄ , (b2) Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ , (c2) Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ avec des germes de ZnO et (d2) Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @ZnO. ²⁶¹	70
Figure 1.56. (a) Images MEB des Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @ZnO synthétisés par Xu et al. ²⁶⁴ ; (b) image MET des nanocomposites Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @ZnO obtenus par Bian et al. ²⁶⁵	71
Figure 1.57. Images MEB de nanoparticules de silice (diamètre 37 nm) adsorbées sur des sphéroïdes d'hématite (dimensions 249 nm x 52 nm) par interaction électrostatique, à pH 6,5 Les valeurs reportées en haut à gauche de chaque clichés sont les rapport de surface (SiO ₂ /Fe ₂ O ₃). ²⁷⁷	74
Figure 1.58. Images MET de (a) GNR@SiO ₂ , (b) nanoparticules de Fe ₃ O ₄ et (c) Fe ₃ O ₄ -SiO ₂ -GNR. ²⁸⁵	75
Figure 1.59. Image MEB des hétéroagrégats de particules poly(acide amique) et de nanoparticules de ZnO. ²⁸⁶	75
Figure 1.60. Illustration de la formation d'hétéroagrégats, si la taille des deux populations de particules est (a) différente et (b) similaire.....	76
Figure 1.61. Illustration du mécanisme de formation d'espèces réactives de l'oxygène, sous rayonnement proche IR, de UCNP@semi-conducteur. ⁶⁸	77
Figure 1.62. Illustration schématique de l'avantage de la conversion de rayonnements proche IR par les lanthanides. ⁶⁸	78
Figure 1.63. Spectres d'émission de LiYF ₄ :Yb ³⁺ ,Tm ³⁺ sous une excitation à 973 nm et à 460 nm simultanée (en traits rouges, IR+LED), sous une illumination à 460 nm seule (en traits bleus, LED) ou sous excitation à 973 nm seule à différentes irradiances (en traits noirs). Le spectre en trait vert étoilé représente l'émission d'UV observée sous une irradiation solaire simulée. ²⁹¹	79
Figure 1.64. Illustration de la synthèse de NaYF ₄ :Yb ³⁺ ,Tm ³⁺ @SiO ₂ @TiO ₂ réalisée par Wang et al. et images MEB de (a) NaYF ₄ :Yb ³⁺ ,Tm ³⁺ @SiO ₂ , (b) NaYF ₄ :Yb ³⁺ ,Tm ³⁺ @SiO ₂ @TiO ₂ -amorphe, NaYF ₄ :Yb ³⁺ ,Tm ³⁺ @SiO ₂ @TiO ₂ . ²⁹⁴	81

Figure 1.65. Spectre de photoluminescence de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ dispersés dans le cyclohexane, et $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}@SiO_2$ ainsi que $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}@SiO_2@TiO_2$ dispersés dans l'eau, sous une irradiation laser 980 nm. Images insérées de la solution de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ (gauche) et $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}@SiO_2@TiO_2$ (droite) sous irradiation laser.²⁹⁴ 81

Figure 1.66. (a) Activités photocatalytiques de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}@SiO_2@TiO_2$ et des échantillons contrôles sous une irradiation laser 980 nm et une irradianc de 15 W/cm². (b) Performances photocatalytiques de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}@SiO_2@TiO_2$ sous différentes irradiances du laser 980 nm.²⁹⁴ 82

Figure 1.67. Illustration des objectifs du projet. 84

Chapitre 2. Protocoles expérimentaux et techniques de caractérisation

Figure 2.1. Structure du TMA-POSS (à gauche) et du Triton X-45 (à droite). 111

Figure 2.2. Photos du montage pour la préparation des UCNPs : à l'étape de dégazage à l'aide d'une pompe à vide (au-dessus) et juste avant chauffage à 330°C (en-dessous). 114

Figure 2.3. Illustration des étapes de synthèse des ZnO NBs. 118

Figure 2.4. Photos du montage pour la préparation des ZnO NBs au cours de l'ajout de la solution de KOH (à gauche) et au cours de l'évaporation du méthanol après insertion du Dean Stark (à droite). 118

Figure 2.5. Montée en température sous irradiation micro-ondes limitée à 300 W (en bleu) et évolution de la température (en rouge) au sein des réacteurs..... 121

Figure 2.6. Illustration du montage photocatalytique sous rayonnement UV et photographie du photoréacteur. 123

Figure 2.7. Spectre d'émission de la lampe UV 365 nm..... 124

Figure 2.8. Spectres UV-visible d'une solution aqueuse de Rhodamine B (à gauche) et de phénol (à droite). 125

Figure 2.9. Illustration du montage photocatalytique sous illumination laser à 976 nm. 125

Figure 2.10. Exemple du diagramme de Tauc tracé pour la détermination du gap d'énergie des ZnO NPs synthétisées..... 128

Figure 2.11. Délimitation en rouge des zones sondées dans le cas d'une analyse (a) de particules isolées ou (b) d'un ensemble de particules.	132
Figure 2.12. Photo du montage pour mesurer la luminescence d'upconversion des UCNPs avec le laser 976 nm focalisé dans la solution.....	134
Figure 2.13. Représentation schématique du montage optique et du faisceau laser après collimation et focalisation.	135
Figure 2.14. Représentation schématique et simplifiée du montage permettant les mesures TRMC.....	136
Figure 2.15. Photo du dispositif de mesures TRMC à l'Institut de Chimie Physique.	136
Figure 2.16. Exemple de chronogramme obtenu lors d'une mesure TRMC de ZnO NBs sous une excitation à 362 nm.....	137

Chapitre 3. Nanoparticules d'upconversion et leur hydrophilisation

Figure 3.1. Transitions électroniques typiques de divers Ln^{3+} et leurs longueurs d'onde associés, couvrant une large gamme spectrale de l'UV au proche infrarouge. ¹ .	144
Figure 3.2. Illustration du processus d'upconversion au sein des UCNPs co-dopées par le sensibilisateur Yb^{3+} et l'activateur Tm^{3+} . ⁵	145
Figure 3.3. Diffractogramme d'un des lots nanoparticules $\text{LiYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$	148
Figure 3.4. Images MET des UCNPs synthétisées.....	149
Figure 3.5. Images MEB des UCNPs préparées.	149
Figure 3.6. Mesure de DLS des différents lots d'UCNPs dispersées dans le cyclohexane à une concentration de 0,5 mg/mL.....	150
Figure 3.7. Principales bandes d'émission des UCNPs dispersées dans le cyclohexane à une concentration de 0,5 mg/mL, sous excitation laser 976 nm ayant un diamètre de 400 μm et une densité de puissance de 300 W/cm^2	151
Figure 3.8. Luminescence d'UC de différents lots d'UCNPs, avec à gauche les émissions du proche infrarouge à l'UV et à droite un zoom dans le domaine spectral UV. Les nanoparticules sont dispersées dans le cyclohexane à une concentration de 0,5 mg/mL, et excitées sous illumination laser à 976 nm (caractéristiques du faisceau : diamètre de 400 μm ; densité de puissance de 1900 W/cm^2).....	152

Figure 3.9. Intensités intégrées des émissions UV de différents lots d'UCNPs, en fonction de la longueur des nanoparticules considérées. Les nanoparticules sont dispersées dans le cyclohexane à une concentration de 0,5 mg/mL, excitées sous irradiation laser à 976 nm (caractéristiques du faisceau : diamètre de 400 μm ; densité de puissance de 1900 W/cm^2).	152
Figure 3.10. Luminescence d'UC des UCNPs excitées sous différentes puissances d'excitation, avec à gauche les émissions du proche infrarouge à l'UV et à droite un zoom dans le domaine spectral UV. Les nanoparticules sont dispersées dans le cyclohexane à une concentration de 0,5 mg/mL, et excitées sous illumination laser à 976 nm (diamètre du faisceau 400 μm).	153
Figure 3.11. (a) Évolution des intensités intégrées des émissions à 2, 3, 4 ou 5 photons des UCNPs et (b) variation des rapports en intensité intégrée en fonction de la densité de puissance du laser 976 nm. Les nanoparticules sont dispersées dans le cyclohexane à une concentration de 0,5 mg/mL, et illuminées par un laser ayant un diamètre de 400 μm	154
Figure 3.12. Évolutions des intensités intégrées des différentes bandes d'émission selon la densité de puissance, tracées dans un repère log-log.	155
Figure 3.13. Luminescence d'UC de solutions d'UCNPs à différentes concentrations, avec à gauche les émissions du proche infrarouge à l'UV et à droite un zoom dans le domaine spectral UV. Les nanoparticules sont dispersées dans le cyclohexane, excitées sous irradiation laser 976 nm (diamètre du faisceau laser 400 μm ; densité de puissance de 1900 W/cm^2).	156
Figure 3.14. Évolution des intensités intégrées des émissions à 2, 3, 4 ou 5 photons des UCNPs en fonction de leur concentration. Les nanoparticules sont dispersées dans le cyclohexane à une concentration de 0,5 mg/mL, et illuminées par un laser 976 nm (diamètre du faisceau : 400 μm ; densité de puissance de 1900 W/cm^2).	157
Figure 3.15. Illustration de la microémulsion en phase inverse utilisée pour l'enrobage de silice des UCNPs.	159
Figure 3.16. Images MET des UCNPs enrobées par différentes épaisseurs de silice et distributions des épaisseurs mesurées, avec un volume ajouté de TEOS de (a) 12,5 μL , (b) 25 μL , (c) 50 μL , (d) 75 μL , (e) 100 μL et (f) 150 μL	161
Figure 3.17. Images MEB de (a) UCNP@SiO ₂ -4 et (b) UCNP@SiO ₂ -14.	163

Figure 3.18. (a) Mesures de DLS des UCNP ainsi que des UCNP@SiO ₂ avec différentes épaisseurs de silice et (b) mesures de potentiel zêta de UCNP@SiO ₂ -6. Les UCNP sont dispersées dans le cyclohexane à une concentration de 0,5 mg/mL et les UCNP@SiO ₂ sont dispersées dans l'éthanol à une concentration de 0,1 mg/mL	163
Figure 3.19. Comparaison des rapports en masse de silice sur UCNP attendus avec ceux expérimentaux.	165
Figure 3.20. Épaisseur de silice en fonction de volume ajoutée de TEOS et traitement mathématique pour le fit des données en rouge.	166
Figure 3.21. Luminescence d'upconversion de solutions d'UCNP et d'UCNP@SiO ₂ ayant différentes épaisseurs de coquille de silice, avec à gauche les émissions du proche infrarouge à l'UV et à droite un zoom dans le domaine spectral UV. Les UCNP sont dispersées dans le cyclohexane tandis que les UCNP@SiO ₂ le sont dans l'éthanol. La concentration en UCNP dans chaque solution est de 0,5 mg/mL. Ces nanoparticules sont excitées sous irradiation laser 976 nm (diamètre du faisceau : 400 µm ; une densité de puissance : 1900 W/cm ²).	168
Figure 3.22. (a) Évolution des intensités intégrées des émissions à 2, 3, 4 ou 5 photons des émissions des UCNP et de UCNP@SiO ₂ et (b) variation des rapports en intensité intégrée, en fonction de l'épaisseur de silice. Les UCNP sont dispersées dans le cyclohexane tandis que les UCNP@SiO ₂ le sont dans l'éthanol. La concentration en UCNP dans chaque solution est de 0,5 mg/mL. Elles sont illuminées par un rayon laser 976 nm (diamètre du faisceau : 400 µm ; une densité de puissance : 1900 W/cm ²).	169
Figure 3.23. Luminescence d'UC d'UCNP@SiO ₂ -4 sous différentes densités de puissance d'excitation, avec à gauche les émissions du proche infrarouge à l'UV et à droite un zoom dans le domaine spectral UV. Les UCNP@SiO ₂ -4 sont dispersées dans l'éthanol, où la concentration en UCNP est de 0,5 mg/mL. Ces nanoparticules sont excitées sous irradiation laser 976 nm (diamètre du faisceau 400 µm).	170
Figure 3.24. (a) Évolution des intensités intégrées des émissions à 2, 3, 4 ou 5 photons des UCNP@SiO ₂ -4 et (b) variation des rapports en intensité intégrée, en fonction de la densité de puissance du laser. Les UCNP@SiO ₂ -4 sont dispersées dans l'éthanol, où la concentration en UCNP est de 0,5 mg/mL. Ces nanoparticules sont excitées sous irradiation laser 976 nm ayant un diamètre de 400 µm.	171
Figure 3.25. Représentation du TMA-POSS.....	173
Figure 3.26. Illustration de l'échange de l'oléate par le POSS.....	174

Figure 3.27. (a) Mesures de DLS de la solution d'UCNPs avant échange de ligands à une concentration de 10 mg/mL dans le cyclohexane et des UCNPs redispersées dans l'éthanol à une concentration de 0,5 mg/mL après échange de ligands et lavage ; (b) mesure de potentiel zêta de UCNP-POSS redispersées dans l'éthanol.....	175
Figure 3.28. Mesures de DLS de la phase organique avant et après transfert de phase.....	176
Figure 3.29. Images MET des UCNPs avec le POSS comme agent de surface.	176
Figure 3.30. Comparaison de la luminescence de UCNP-POSS à UCNP@SiO ₂ -4 dispersées dans l'éthanol, sous excitation laser 976 nm (diamètre de faisceau : 400 µm ; densité de puissance : 1900 W/cm ²). La concentration en UCNPs dans chaque solution est de 0,5 mg/mL.	177
Figure 3.31. (a) Mesures de DLS des UCNP-POSS et UCNP-POSS@SiO ₂ dispersées dans l'éthanol à une concentration de 0,5 mg/mL et (b) mesures de potentiel zêta des mêmes solutions.	178
Figure 3.32. Images MET des UCNP-POSS@SiO ₂ (a) avant lavage et (b) après lavage.	179
Figure 3.33. Distribution des épaisseurs de silice mesurées au sein de l'échantillon UCNP-POSS@SiO ₂	179
Figure 3.34. Images MEB des UCNP-POSS@SiO ₂	180

Chapitre 4. Optimisation de l'enrobage de ZnO sur nanoparticules de silice modèles

Figure 4.1. Illustration de la synthèse de SiO ₂ NPs par microémulsion en phase inverse.	191
Figure 4.2. (a) Effet du rapport h sur la taille et la distribution en taille de SiO ₂ NPs ; (b) cinétique de croissance et taille des SiO ₂ NPs en fonction du rapport R, avec h=7,8 et [TEOS]=0,024 M. ^{1,2}	192
Figure 4.3. Suivi de la croissance des SiO ₂ NPs dans la microémulsion en phase inverse par DLS.	193
Figure 4.4. Images MET et distributions en taille des SiO ₂ NPs après différents temps de réaction : (a) 24 h, (b) 48 h, (c) 72 h et (d) 96 h.	194
Figure 4.5. Images MET et distributions en taille de SiO ₂ NPs issus de la reproduction 3... ..	195
Figure 4.6. Mesures (a) de DLS et (b) de potentiel zêta des trois reproductions. Nanoparticules dispersées dans l'éthanol à une concentration de 0,1 mg/mL... ..	195

Figure 4.7. Images MET et distributions en taille des SiO ₂ NPs obtenues par un volume de microémulsion en phase inverse de 300 mL.	196
Figure 4.8. Mesure de DLS dans l'éthanol des SiO ₂ NPs formées dans un volume de microémulsion en phase inverse de 50 mL ou de 300 mL. Solutions de nanoparticules à une concentration de 0,1 mg/mL.....	196
Figure 4.9. Images MET et distributions en taille de la reproduction 3 des SiO ₂ NPs synthétisées avec un volume de microémulsion en phase inverse de 300 mL...	197
Figure 4.10. Mesures de DLS des trois reproductions dispersées dans l'éthanol à une concentration de 0,1 mg/mL.....	197
Figure 4.11. Images MET et distributions en taille des nanoparticules de ZnO (série 1) (a) ZnO NPs, (b) ZnO NB-2, (c) ZnO NB-3,5, (d) ZnO NB-4,3 et (e) ZnO NB-7,3.	201
Figure 4.12. (a) Évolution de la longueur et de la largeur des ZnO NBs et (b) du rapport d'aspect, en fonction du volume restant de méthanol après étape d'évaporation. Barres d'erreur déterminées à partir des 3 séries de synthèse. Note : le point à 5% (échantillon ZnO NB-7,3) correspond à un protocole expérimental un peu différent des trois autres.	202
Figure 4.13. Diffractogrammes des ZnO NPs et ZnO NBs de la série 2 (à gauche) et zoom sur les pics entre 29° et 39° des ZnO NB-7,3 (à droite).....	203
Figure 4.14. Illustration de l'axe de croissance des ZnO NBs ainsi que des faces cristallines exposées.....	203
Figure 4.15. Évolution des ratios en intensité (100)/(002) des ZnO NPs et ZnO NBs en fonction de la longueur moyenne (MET) des cristallites.	204
Figure 4.16. Variation des tailles de cristallites des ZnO NPs aux ZnO NBs selon le pourcentage de solvant restant (à gauche) ou selon la longueur mesurée par MET. Barres d'erreur estimées à partir des trois séries de synthèse.	205
Figure 4.17. Mesures de DLS des ZnO NPs et des différents ZnO NBs dispersés dans MeOH/CHCl ₃ 4:1 (v/v) à une concentration de 0,1 mg/mL.	206
Figure 4.18. Mesures de potentiel zêta dans l'éthanol et dans l'eau à pH 7,1 de ZnO NB-2 de la série 1. Les solutions ont une concentration de 0,5 mg/mL.	207

Figure 4.19. Spectres UV-visible des ZnO NPs et des ZnO NBs de la série 3 dans MeOH/CHCl ₃ 4:1 (v/v) (à gauche), mêmes spectres normalisés sur la bande la plus intense (à droite). Solutions colloïdales à une concentration en nanoparticules de 0,1 mg/mL.	208
Figure 4.20. Absorbance maximale moyenne des ZnO NPs et des ZnO NBs (les barres d'erreurs sont obtenues à partir des valeurs des 3 séries d'échantillons).	208
Figure 4.21. (a) Longueur d'onde d'absorption maximale et (b) énergie du gap des ZnO NPs ainsi que des ZnO NBs en fonction de leur longueur (les barres d'erreur sont déterminées à partir des valeurs des trois séries). Les lignes bleues indiquent la position des bandes d'émission des UCNP dans l'UV (à 347 nm et à 362 nm).	209
Figure 4.22. Superposition du spectre d'émission des UCNP@SiO ₂ sous irradiation proche infrarouge et des spectres d'absorbance de ZnO NB-2 et ZnO NB-7,3.	210
Figure 4.23. Exemple de signal TRMC des échantillons de ZnO NB-2 sous excitation à 792 nm et 976 nm.	211
Figure 4.24. Mesures de TRMC des ZnO NBs de différents rapports d'aspect de la troisième série de synthèse, sous une excitation à : (a) 347 nm, (b) 362 nm, (c) 450 nm et (d) 475 nm.	211
Figure 4.25. Mesures de TRMC du TiO ₂ P25 sous différentes excitations dans l'UV et le visible.	213
Figure 4.26. (a) Variation de la concentration en Rhodamine B dans l'eau en fonction du temps, en présence de ZnO NBs ou TiO ₂ P25 et (b) cinétique de décoloration de la solution de Rhodamine B, initialement présente à 50 ppm. Les photocatalyseurs sont introduits à une concentration de 0,5 mg/mL et le pH du mélange est initialement fixé à 7,3. Tests photocatalytiques sous une excitation UV à 365 nm.	215
Figure 4.27. Tests photocatalytiques sur cinq cycles de ZnO NB-7,3. Solutions à 0,5 mg/mL de ZnO NB-7,3 et 50 ppm de RhB, avec un pH fixé à 7,3 pour chaque cycle... ..	216
Figure 4.28. Représentation schématique de l'hétérocoagulation.	219
Figure 4.29. Diagramme illustrant les charges de surface de la silice et du ZnO en fonction du pH.	220
Figure 4.30. Mesure de potentiel zêta des SiO ₂ NPs et ZnO NB-2 dans l'eau à pH 7,1. Solutions de nanoparticules à une concentration de 0,1 mg/mL.	221

Figure 4.31. Mesures de DLS d'un échantillon (a) de ZnO NB-2 et (b) de SiO ₂ NPs, redispersés dans l'éthanol, dans l'eau à pH 7,1 ou dans MeOH/CHCl ₃ 4:1 (v/v).	221
Figure 4.32. Images MET du mélange avec r = 3, avant lavage, des ZnO NB-2 dispersés dans MeOH/CHCl ₃ 4:1 (v/v) avec (a) une solution aqueuse de SiO ₂ NPs ou (b) une solution de SiO ₂ NPs dans l'éthanol.....	222
Figure 4.33. Distribution des diamètres solvodynamiques des SiO ₂ @ZnO NB-2 avant lavage et après redispersion dans divers solvants. Solutions à une concentration en nanoparticules de 0,1 mg/mL.	223
Figure 4.34. (a) Mesures DLS des ZnO NB-2 dans MeOH/CHCl ₃ 4:1 (v/v), SiO ₂ NPs dans l'éthanol et SiO ₂ @ZnO NB-2 dans l'eau. (b) Mesures de potentiel zêta des nanoparticules dans l'eau à pH 7,1. Solutions à une concentration en nanoparticules de 0,1 mg/mL.	224
Figure 4.35. (a) Spectres UV-visible du mélange de SiO ₂ NPs et ZnO NB-2 avant et après lavage. (b) Spectres des surnageants récupérés après chaque lavage.....	225
Figure 4.36. Images MET à deux grossissements différents des SiO ₂ @ZnO NB-2 (r = 3) après les trois cycles de lavage.	226
Figure 4.37. Spectres UV-visible des différents mélanges obtenus en variant r, (a) avant et (b) après lavage.	227
Figure 4.38. Évolution de l'absorbance des mélanges à $\lambda = 354$ nm en fonction du rapport en masse r, avant et après lavage.	227
Figure 4.39. Images MET du mélange SiO ₂ NPs avec ZnO NB-2 avec r = 1.	228
Figure 4.40. Spectres UV-visible après lavage des mélanges agités 10 min, 2 h ou 24 h.	229
Figure 4.41. Images MET et MEB des échantillons après lavage de : (a) SiO ₂ NPs, (b) SiO ₂ @ZnO NB-2, (c) SiO ₂ @ZnO NB-3,5, (d) SiO ₂ @ZnO NB-4,3, (e) SiO ₂ @ZnO NB-7,3.....	231
Figure 4.42. (a) Mesures DLS des différents échantillons SiO ₂ @ZnO NBs après lavage et redispersés dans l'eau à pH 7,1 et (b) mesure de potentiel zêta de SiO ₂ @ZnO NB-2 dans l'eau à pH 7,1. Solutions à une concentration en nanoparticules de 0,1 mg/mL.	232
Figure 4.43. Diffractogrammes des SiO ₂ NPs (à gauche) et des échantillons obtenus par hétérocoagulation de SiO ₂ NPs avec différents ZnO NBs (à droite).....	233

Figure 4.44. Spectres UV-visible des différents hétéroagrégats $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NBs, dispersées dans l'éthanol à une concentration de 0,1 mg/mL.....	234
Figure 4.45. Mesures de TRMC des SiO_2 NPs sous différentes longueurs d'onde d'excitation.	235
Figure 4.46. Exemples de mesures de TRMC de $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NBs sous irradiation à 792 nm et 976 nm.	235
Figure 4.47. Mesures de TRMC des $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NBs, sous une excitation à : (a) 347 nm, (b) 362 nm, (c) 450 nm et (d) 475 nm.	236
Figure 4.48. (a) Variation de la concentration en Rhodamine B dans l'eau en fonction du temps, en présence de SiO_2 NPs ou de $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NBs et (b) cinétique de décoloration de la solution de Rhodamine B, initialement présente à une concentration 50 ppm. Les photocatalyseurs sont introduits de manière à avoir une concentration en ZnO de 0,5 mg/mL et le pH du mélange est initialement fixé à 7,3. Tests photocatalytiques sous une excitation UV à 365 nm.	239
Figure 4.49. Étapes de la synthèse par voie hydrothermale assistée par micro-ondes de $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$	242
Figure 4.50. (a) SiO_2 NPs et (i) produit de synthèse obtenu, même chose pour (b, ii) SiO_2 NPs avec faible teneur en germes de ZnO, avec (c,iii) teneur moyenne en germes et (d,iv) teneur forte en germes.	245
Figure 4.51. Images MET et MEB de (a) SiO_2 NPs, (b) $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NPs puis des $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ HT-X formés avec une concentration initiale en précurseurs de (c) $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ HT-2 (2 mM), (d) $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ HT-4 (4 mM), (e) $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ HT-8 (8 mM) et (f) $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ HT-16 (16 mM).	248
Figure 4.52. Diffractogrammes des différents échantillons de $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ HT-X (avec X la concentration en précurseurs ajustée à 2, 4, 8 et 16 mM).	250
Figure 4.53. (a) Évolution des tailles de cristallites et (b) celle du rapport en intensité (100)/(002), en fonction de la concentration initiale en précurseurs.....	250
Figure 4.54. (a) Distributions en diamètre hydrodynamique (DLS) des différents $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ HT obtenus en variant la concentration en précurseurs et (b) mesures de potentiel zêta de $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NPs et $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ HT-8. Particules dispersées dans l'eau à pH 7,3 et à une concentration de 0,1 mg/mL.	251

Figure 4.55. (a) Distributions en diamètre hydrodynamique (DLS) des différents échantillons formés en variant la concentration en citrate de sodium et (b) mesures de potentiel zêta de SiO ₂ @ZnO NPs et SiO ₂ @ZnO NaCit-0,4. Suspensions de particules dans l'eau à pH 7,3 et à une concentration de 0,1 mg/mL.....	253
Figure 4.56. Diffractogrammes des échantillons SiO ₂ @ZnO NPs et SiO ₂ @ZnO NaCit-Y obtenus (avec Y la concentration en citrate fixée à 0, 0,08, 0,2, 0,4 et 1,6 mM).	254
Figure 4.57. (a) Évolution de la taille des cristallites ainsi que (b) du rapport en intensité (100)/(002), en fonction de la concentration initiale en citrate de sodium.....	255
Figure 4.58. Images MET des échantillons de la série SiO ₂ @ZnO NaCit-Y : (a) les SiO ₂ @ZnO NPs, (b) sans citrate de sodium (SiO ₂ @ZnO NaCit-0), (c) 0,08 mM (SiO ₂ @ZnO NaCit-0,08) (c) 0,2 mM (SiO ₂ @ZnO NaCit-0,2), (d) 0,4 mM (SiO ₂ @ZnO NaCit-0,4) et (e) 1,6 mM (SiO ₂ @ZnO NaCit-1,6).....	256
Figure 4.59. Images MEB des échantillons de (a) SiO ₂ @ZnO NaCit-0,2 et (b) SiO ₂ @ZnO NaCit-0,4.	258
Figure 4.60. Distribution en diamètre solvodynamique (DLS) de suspensions dans l'éthanol des échantillons de la série SiO ₂ @ZnO pH-Z.....	259
Figure 4.61. Images MET de deux des échantillons de la série SiO ₂ @ZnO pH-Z : (a) pH=5,3 et (b) pH=10.	259
Figure 4.62. Images MET de l'échantillon SiO ₂ @ZnO pH-8,3.....	260
Figure 4.63. Diffractogrammes des différents SiO ₂ @ZnO obtenus en variant le pH initial du mélange réactionnel (série SiO ₂ @ZnO pH-Z).	261
Figure 4.64. Évolution de la taille des cristallites en fonction du pH initial du mélange réactionnel (série SiO ₂ @ZnO pH-Z).....	261
Figure 4.65. Image MET des SiO ₂ @ZnO NPs (à gauche) ; image MET du mélange réactionnel ajusté à pH 8,3 et avant traitement micro-ondes (à droite).....	262
Figure 4.66. Images HAADF-STEM et cartographie élémentaire en O, Si, Zn de (a) SiO ₂ @ZnO pH-8,3, (b) de SiO ₂ @ZnO HT-8 et (c) de SiO ₂ @ZnO NaCit-0,2.	263
Figure 4.67. Cartographie linéaire en Si et Zn selon l'axe rouge en pointillé sur le cliché MET correspondant de (a) SiO ₂ @ZnO pH-8,3, (b) de SiO ₂ @ZnO HT-8 et (c) de SiO ₂ @ZnO NaCit-0,2.	264

Figure 4.68. Mesures de potentiel zêta de SiO ₂ @ZnO NPs et SiO ₂ @ZnO pH-8,3 dans l'eau à pH 7,1.	265
Figure 4.69. Évolution de la taille de cristallite de (a) SiO ₂ @ZnO HT-8, de (b) SiO ₂ @ZnO pH-8,3 et (c) SiO ₂ @ZnO NaCit-0,2, en fonction du temps d'irradiation micro-ondes.	265
Figure 4.70. Spectres UV-visible des SiO ₂ @ZnO NPs ainsi que des différents SiO ₂ @ZnO HT (série obtenue en variant la concentration initiale en nitrate de zinc et HMTA). Mesures effectuées sur des suspensions de composites dispersés dans l'éthanol à une concentration de 0,1 mg/mL.	266
Figure 4.71. (a) Variation de la position de l'absorbance maximale (λ_{max}) des différents SiO ₂ @ZnO HT et (b) variation du gap d'énergie, selon la concentration initiale en précurseurs. Valeurs et incertitudes déterminées sur 3 séries de synthèse. Pour faciliter la comparaison, les valeurs correspondantes pour les SiO ₂ @ZnO NPs ont été également reportées et placées à la valeur 0 de la concentration en précurseur.	267
Figure 4.72. Spectres UV-visible de SiO ₂ @ZnO HT-8, SiO ₂ @ZnO NaCit-0,2 et SiO ₂ @ZnO pH-8,3, dans l'éthanol à une concentration de 0,1 mg/mL.	268
Figure 4.73. Mesures de TRMC de différents SiO ₂ @ZnO préparés par voie hydrothermale assistée par micro-ondes, sous une excitation à : (a) 347 nm, (b) 362 nm, (c) 450 nm et (d) 475 nm.	269
Figure 4.74. (a) Variation de la concentration en Rhodamine B dans l'eau en fonction du temps, en présence de SiO ₂ NPs ou de SiO ₂ @ZnO obtenus par synthèse hydrothermale assistée par micro-ondes. La concentration initiale de Rhodamine B est de 10 ppm. Les photocatalyseurs sont introduits à une concentration de 1,0 mg/mL et le pH du mélange est initialement fixé à 7,5. Les Tests photocatalytiques sous une excitation UV à 365 nm.	273
Figure 4.75. Cinétique de décoloration de la solution aqueuse de Rhodamine B à 10 ppm, en présence de SiO ₂ @ZnO HT-8, de SiO ₂ @ZnO NaCit-0,2 ou de SiO ₂ @ZnO pH-8,3 à une concentration de 1,0 mg/mL.	273
Figure 4.76. Variation de la concentration en Rhodamine B dans l'eau en fonction du temps, en présence de divers SiO ₂ @ZnO. Solution de Rhodamine B initialement présente à 20 ppm. Les photocatalyseurs sont introduits à une concentration de 1,0 mg/mL et le pH du mélange est initialement fixé à 7,5. Tests photocatalytiques sous une excitation UV à 365 nm. Les résultats présentés résultent de la moyenne de trois tests sur trois lots de composites.	275

Figure 4.77. Suivi de la variation en concentration du phénol, sans déconvolution spectrale, voir sous-partie expérimentale 2.3.1 page 124. Solutions de phénol à 20 ppm en présence ou non de $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ à 1,0 mg/mL. Le pH est initialement fixé à 7,5. Tests photocatalytiques sous une excitation UV à 365 nm. Les résultats présentés résultent de la moyenne de trois tests sur trois lots de composites. 276

Chapitre 5. Étude des photocatalyseurs composites avec cœur d'upconversion

Figure 5.1. Images MET et MEB de (a) $\text{UCNP}@\text{SiO}_2$, (b) $\text{UCNP}@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NB-2, (c) $\text{UCNP}@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NB-4,3 et (d) $\text{UCNP}@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NB-7,3. 289

Figure 5.2. (a) Mesures DLS des différents hétéroagrégats et mesure de potentiel zêta d'un des $\text{UCNP}@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NB-4,3, dispersés dans l'eau à pH 7,1 à une concentration de 0,1 mg/mL. 291

Figure 5.3. Diffractogrammes de $\text{UCNP}@\text{SiO}_2$ ainsi que de différents hétéroagrégats $\text{UCNP}@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NBs. Quelques pics caractéristiques indexés du ZnO (◆) selon le fichier ICDD 36-1451 et de $\text{UCNP}@\text{SiO}_2$ (plus précisément de LiYF_4 car silice amorphe) (★) selon le fichier ICDD 17-0874. 291

Figure 5.4. Spectres UV-visible des hétéroagrégats $\text{UCNP}@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NBs, avant et après lavage..... 293

Figure 5.5. Spectres de photoluminescence de $\text{UCNP}@\text{SiO}_2$, $\text{UCNP}@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NB-2 et $\text{UCNP}@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NB-4,3 dans l'éthanol, sous une excitation laser 976 nm (densité de puissance de 1900 W/cm² et faisceau ayant un diamètre de 400 μm), normalisés sur la bande à 792 nm (à gauche). Zoom sur les bandes d'émission UV à 347 nm et 362 nm (à droite)..... 295

Figure 5.6. Mesures de TRMC de $\text{UCNP}@\text{SiO}_2$ sous différentes longueurs d'onde d'excitation..... 297

Figure 5.7. Exemples de mesures de TRMC de $\text{UCNP}@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NBs sous irradiation à 792 nm et 976 nm..... 298

Figure 5.8. Mesures de TRMC des $\text{UCNP}@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NBs, sous une excitation à : (a) 347 nm, (b) 362 nm, (c) 450 nm et (d) 475 nm..... 299

- Figure 5.9. (a) Variation de la concentration en Rhodamine B dans l'eau en fonction du temps, en présence de UCNP@SiO₂ ou de UCNP@SiO₂@ZnO NBs et (b) cinétique de décoloration de la solution de Rhodamine B, initialement présente à une concentration de 50 ppm. Les photocatalyseurs sont introduits de manière à avoir une concentration en ZnO de 0,5 mg/mL et le pH du mélange est initialement fixé à 7,1. Tests photocatalytiques sous une excitation UV à 365 nm. 302
- Figure 5.10. (a) Variation de la concentration en Rhodamine B dans l'eau en fonction du temps, en présence de UCNP@SiO₂ ou de UCNP@SiO₂@ZnO NBs et (b) cinétique de décoloration de la solution de Rhodamine B, initialement présente à une concentration de 10 ppm. Les photocatalyseurs sont introduits de manière à avoir une concentration en UCNPs de 0,5 mg/mL et le pH du mélange est initialement fixé à 7,1. Tests photocatalytiques sous une excitation laser 976 nm ayant une densité de puissance de 1900 W/cm² et un diamètre de 400 μm. 303
- Figure 5.11. Images MET et MEB de (a) UCNP@SiO₂, (b) UCNP@SiO₂@ZnO HT-6, (c) UCNP@SiO₂@ZnO NaCit-0,2 et (d) UCNP@SiO₂@ZnO pH-8,3. 307
- Figure 5.12. (a) Mesures DLS des différents composites obtenus par voie hydrothermale assistée par micro-ondes et mesure de potentiel zêta des mêmes échantillons, dispersés dans l'eau à pH 7,1 à une concentration de 0,1 mg/mL. 309
- Figure 5.13. Diffractogrammes de UCNP@SiO₂, UCNP@SiO₂@ZnO NPs ainsi que de différents composites UCNP@SiO₂@ZnO réalisés par voie hydrothermale assistée par micro-ondes. Quelques pics caractéristiques indexés du ZnO (◆) selon le fichier ICDD 36-1451 et de UCNP@SiO₂ (plus précisément de LiYF₄ car silice amorphe) (★) selon le fichier ICDD 17-0874. 310
- Figure 5.14. Spectres UV-visible de UCNP@SiO₂@ZnO NPs ainsi que des différents UCNP@SiO₂@ZnO obtenus par voie hydrothermale assistée par micro-ondes, dispersés dans l'éthanol à une concentration de 0,1 mg/mL. 311
- Figure 5.15. Spectres de photoluminescence de UCNP@SiO₂, UCNP@SiO₂@ZnO HT-6, UCNP@SiO₂@ZnO NaCit-0,2 et UCNP@SiO₂@ZnO pH-8,3 dans l'éthanol (0,5 mg/mL d'UCNPs), sous une excitation laser 976 nm (densité de puissance de 1900 W/cm² et faisceau ayant un diamètre de 400 μm), normalisés sur la bande à 792 nm. 313
- Figure 5.16. Exemples de mesures de TRMC de UCNP@SiO₂@ZnO sous irradiation à 792 nm et 976 nm. 314
- Figure 5.17. Mesures de TRMC des UCNP@SiO₂@ZnO NBs, sous une excitation à : (a) 347 nm, (b) 362 nm, (c) 450 nm et (d) 475 nm. 314

Figure 5.18. (a) Variation de la concentration en Rhodamine B dans l'eau en fonction du temps, en présence de UCNP@SiO₂ ou de UCNP@SiO₂@ZnO obtenus après traitement micro-ondes et (b) cinétique de décoloration de la solution de Rhodamine B, initialement présente à une concentration de 20 ppm. Les photocatalyseurs sont introduits de manière à avoir une concentration en ZnO de 0,5 mg/mL et le pH du mélange est initialement fixé à 7,1. Tests photocatalytiques sous une excitation UV à 365 nm. 318

Figure 5.19. Variation de la concentration en Rhodamine B initialement présente à une concentration de 10 ppm dans l'eau en fonction du temps, en présence de UCNP@SiO₂ ou de UCNP@SiO₂@ZnO pH-8,3. Les photocatalyseurs sont introduits de manière à avoir une concentration en UCNP de 0,5 mg/mL et le pH du mélange est initialement fixé à 7,1. Tests photocatalytiques sous une excitation laser 976 nm ayant une densité de puissance de 1900 W/cm² et un diamètre de 400 μm. 319

Liste des tableaux

Chapitre 1. Contexte du projet et étude bibliographique

Tableau 1.1. Liste des dix substances les plus préoccupantes. ⁷	13
Tableau 1.2. Informations concernant les 16 HAPs listés comme prioritaire par l'US-EPA. .	15
Tableau 1.3. Comparaison des limites réglementaires à celles des concentrations en HAPs dans l'eau évaluées à partir de 107 points de prélèvements.	16
Tableau 1.4. Potentiels standards de certains oxydants courants dans l'eau. ^{21,22}	18
Tableau 1.5. Émissions exhibées par Ho ³⁺ , Er ³⁺ et Tm ³⁺ ainsi que les différentes transitions associées. ⁸²	33
Tableau 1.6. Énergies de phonons de différents matériaux. ⁶⁸	34
Tableau 1.7. Comparaison des principaux avantages et inconvénients de la méthode de Stöber contre la microémulsion en phase inverse, dans le cas de l'enrobage de silice. ..	59
Tableau 1.8. Points de charge nulle de quelques oxydes. ^{280,281}	73
Tableau 1.9. Performance photocatalytique de divers UCNP@semi-conducteur sous irradiation laser à 980 nm.	80

Chapitre 2. Protocoles expérimentaux et techniques de caractérisation

Tableau 2.1. Indices de réfraction des matériaux listés.....	130
Tableau 2.2. Masse volumique des matériaux listés.	133
Tableau 2.3. Exemple de l'énergie du faisceau de lumière à certaines longueurs d'onde d'irradiation du laser Ekspla.....	137

Chapitre 3. Nanoparticules d'upconversion et leur hydrophilisation

Tableau 3.1. Dimensions de divers lots d'UCNPs (valeurs obtenues à partir de l'analyse des clichés MET).	149
Tableau 3.2. Conditions de préparation des UCNP@SiO ₂ avec différentes épaisseurs de silice.	160

Tableau 3.3. Épaisseur de silice des UCNP@SiO ₂ obtenues par microémulsion en phase inverse à travers la variation du volume de TEOS ajouté.	160
Tableau 3.4. Diamètres solvodynamiques mesurés par DLS et valeurs de potentiel zêta des différents UCNP@SiO ₂ obtenus, après lavage et dispersion dans l'éthanol à une concentration de 0,1 mg/mL.....	164
Tableau 3.5. Pourcentage massique (%m) de SiO ₂ au sein des UCNP@SiO ₂ en fonction du volume de TEOS.	165

Chapitre 4. Optimisation de l'enrobage de ZnO sur nanoparticules de silice modèles

Tableau 4.1. Épaisseur de silice des UCNP@SiO ₂ obtenues par microémulsion en phase inverse à travers la variation du volume de TEOS ajouté.	193
Tableau 4.2. Taille des SiO ₂ NPs issues de trois reproductions.....	194
Tableau 4.3. Comparaison des tailles de SiO ₂ NPs obtenues par microémulsion en phase inverse de 50 mL et de 300 mL.	196
Tableau 4.4. Taille des SiO ₂ NPs issues de trois reproductions, avec un volume de microémulsion en phase inverse de 300 mL.	197
Tableau 4.5. Surface théorique des SiO ₂ NPs selon la variation de taille.....	198
Tableau 4.6. Conditions de synthèse des ZnO NPs et ZnO NBs.	200
Tableau 4.7. Taille des nanoparticules de trois séries de ZnO synthétisé.....	200
Tableau 4.8. Diamètres solvodynamiques des ZnO NPs et ZnO NBs.	206
Tableau 4.9. Valeurs de I_{\max}/n_{hv} extraites des chronogrammes de TRMC concernant les différents ZnO NBs.	212
Tableau 4.10. Valeurs de $I_{40\text{ns}}/I_{\max}$ extraites des chronogrammes de TRMC concernant les différents ZnO NBs.	213
Tableau 4.11. Valeurs de k_D extraites des chronogrammes de TRMC concernant les différents ZnO NBs.....	214
Tableau 4.12. Constante cinétique k déterminée pour les différents tests.	216
Tableau 4.13. Pourcentage massique (%m) en ZnO dans SiO ₂ @ZnO NB-2.	226

Tableau 4.14. Pourcentage massique (%m) en ZnO dans les différents échantillons de SiO ₂ @ZnO NBs.	230
Tableau 4.15. Tailles de cristallites de ZnO au sein des différents échantillons de SiO ₂ @ZnO NBs, comparés à celles des ZnO NBs. Écart-types déterminés sur trois séries d'échantillons.	233
Tableau 4.16. Longueurs d'onde d'absorption maximale λ_{\max} et gap d'énergie E_g des SiO ₂ @ZnO NBs comparés aux ZnO NBs.....	234
Tableau 4.17. Valeurs de I_{\max}/n_{hv} extraites des chronogrammes de TRMC concernant les différents SiO ₂ @ZnO NBs et ZnO NBs respectifs.	237
Tableau 4.18. Valeurs de $I_{40\text{ns}}/I_{\max}$ extraites des chronogrammes de TRMC concernant les différents SiO ₂ @ZnO NBs et ZnO NBs respectifs.	237
Tableau 4.19. Valeurs de k_D extraites des chronogrammes de TRMC concernant les différents ZnO NBs.....	238
Tableau 4.20. Constante cinétique apparente k_{app} déterminée pour les différents SiO ₂ @ZnO NBs et ZnO NBs.....	239
Tableau 4.21. Conditions de l'enrobage de SiO ₂ @ZnO NPs par voie hydrothermale assistée par micro-ondes.	243
Tableau 4.22. Pourcentage massique (%m par MET-EDX) en ZnO dans SiO ₂ @ZnO NPs avec une teneur en germes de ZnO faible, moyenne ou haute.	244
Tableau 4.23. Conditions expérimentales pour la variation du pourcentage massique en ZnO dans SiO ₂ @ZnO HT-X.....	247
Tableau 4.24. Pourcentage massique (%m par MET-EDX) en ZnO déterminés pour deux séries de SiO ₂ @ZnO HT synthétisés, selon la concentration initiale en précurseurs.....	249
Tableau 4.25. Diamètres hydrodynamiques (D_H) mesurés par DLS et valeurs de potentiel zêta des différents SiO ₂ @ZnO HT obtenus, après lavage et dispersion dans l'eau à pH 7,3 et à une concentration de 0,1 mg/mL.	251
Tableau 4.26. Conditions expérimentales pour la variation de la morphologie des SiO ₂ @ZnO à travers l'ajout de citrate de sodium.....	253
Tableau 4.27. Diamètres hydrodynamiques (D_H) mesurés par DLS et valeurs de potentiel zêta des différents SiO ₂ @ZnO NaCit-X, après lavage et dispersion dans l'eau à pH 7,3 et à une concentration de 0,1 mg/mL.	254

Tableau 4.28. Pourcentage massique (%m) en ZnO dans SiO ₂ @ZnO NPs, SiO ₂ @ZnO NaCit-0,2 et SiO ₂ @ZnO NaCit-0,4.....	257
Tableau 4.29. Conditions expérimentales pour la variation de la morphologie des SiO ₂ @ZnO à travers l'ajout de citrate de sodium.....	259
Tableau 4.30. Longueur d'onde d'absorption maximale et gap d'énergie de SiO ₂ @ZnO HT-8, SiO ₂ @ZnO NaCit-0,2 et SiO ₂ @ZnO pH-8,3. Incertitudes déterminées depuis une série de trois reproductions.....	268
Tableau 4.31. Valeurs de I _{max} /n _{hv} extraites des chronogrammes de TRMC concernant SiO ₂ @ZnO HT-8, SiO ₂ @ZnO NaCit-0,2 et SiO ₂ @ZnO pH-8,3.....	270
Tableau 4.32. Valeurs de I _{40ns} /I _{max} extraites des chronogrammes de TRMC concernant SiO ₂ @ZnO HT-8, SiO ₂ @ZnO NaCit-0,2 et SiO ₂ @ZnO pH-8,3. Les valeurs de I _{40ns} /I _{max} d'un des échantillons obtenus par hétérocoagulation (SiO ₂ @ZnO NB-4,3) sont également reportées dans ce tableau pour comparaison.....	271
Tableau 4.33. Valeurs de k _D extraites des chronogrammes de TRMC concernant SiO ₂ @ZnO HT-8, SiO ₂ @ZnO NaCit-0,2 et SiO ₂ @ZnO pH-8,3. Les valeurs de k _D d'un des échantillons obtenus par hétérocoagulation (SiO ₂ @ZnO NB-4,3) sont également reportées dans ce tableau pour comparaison.....	271
Tableau 4.34. Constantes cinétiques apparentes k _{app} associées aux tests photocatalytiques en présence de SiO ₂ @ZnO HT-8, SiO ₂ @ZnO NaCit-0,2 et SiO ₂ @ZnO pH-8,3... ..	274
Tableau 4.35. Propriétés électroniques déterminées par TRMC de SiO ₂ @ZnO NB-4,3, SiO ₂ @ZnO NaCit-0,2 et SiO ₂ @ZnO pH-8,3 sous excitation à 362 nm.	276

Chapitre 5. Étude des photocatalyseurs composites avec cœur d'upconversion

Tableau 5.1. Pourcentage massique en ZnO par MET-EDX au sein des différents hétéroagrégats UCNP@SiO ₂ @ZnO NB-X.....	290
Tableau 5.2. Tailles de cristallites de ZnO au sein des différents échantillons de UCNP@SiO ₂ @ZnO NBs, comparés à celles des ZnO NBs. Écart-types déterminés sur deux séries d'échantillons.	292
Tableau 5.3. Absorbances à $\lambda = 354$ nm, avant et après lavage, des échantillons préparés... ..	293
Tableau 5.4. Longueurs d'onde d'absorption maximale λ_{max} et gap d'énergie E _g des UCNP@SiO ₂ @ZnO NBs comparés aux ZnO NBs. Écart-types déterminées sur deux séries de synthèses.	294

Tableau 5.5. Valeurs de I_{\max}/n_{hv} extraites des chronogrammes de TRMC concernant les différents $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NBs et ZnO NBs respectifs.	300
Tableau 5.6. Valeurs de $I_{40\text{ns}}/I_{\max}$ extraites des chronogrammes de TRMC concernant les différents $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NBs et ZnO NBs respectifs.	300
Tableau 5.7. Valeurs de k_D extraites des chronogrammes de TRMC concernant les différents ZnO NBs.....	300
Tableau 5.8. Constante cinétique apparente k_{app} déterminée pour les différents $\text{UCNP}@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NBs et ZnO NBs.....	302
Tableau 5.9. Constante cinétique apparente k_{app} déterminée pour les différents $\text{UCNP}@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NBs et ZnO NBs.....	304
Tableau 5.10. Pourcentage massique (%m) en ZnO par MET-EDX au sein des différents composites obtenus par voie hydrothermale assistée par micro-ondes.	308
Tableau 5.11. Tailles de cristallites de ZnO au sein de $\text{UCNP}@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NPs et des différents échantillons de $\text{UCNP}@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ obtenus par voie hydrothermale assistée par micro-ondes. Écart-types déterminés sur deux séries d'échantillons.	310
Tableau 5.12. Longueurs d'onde d'absorption maximale λ_{\max} et gap d'énergie E_g des $\text{UCNP}@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ après traitement micro-ondes. Écart-types déterminées sur deux séries de synthèses.	312
Tableau 5.13. Valeurs de I_{\max}/n_{hv} extraites des chronogrammes de TRMC concernant les différents $\text{UCNP}@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ synthétisés par voie hydrothermale assistée par micro-ondes.	315
Tableau 5.14. Valeurs de $I_{40\text{ns}}/I_{\max}$ extraites des chronogrammes de TRMC concernant les différents échantillons obtenus par traitement micro-ondes.....	316
Tableau 5.15. Valeurs de k_D extraites des chronogrammes de TRMC concernant les différents ZnO NBs.....	316
Tableau 5.16. Constantes cinétiques apparentes k_{app} déterminées pour les différents $\text{UCNP}@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ préparés par voie hydrothermale (les valeurs des constantes cinétiques des échantillons $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ correspondants ont également été reportées pour comparaison).	318

Introduction générale

Depuis la première révolution industrielle au XVIII^{ème} siècle, le monde ne cesse de connaître des bouleversements sociaux et économiques. Les innovations techniques et scientifiques en sont les premiers piliers, accroissant la production et la productivité face à une demande conséquente en besoins d'une population mondiale qui ne cesse de se développer. Les expansions de l'industrialisation et de l'urbanisation ont alors été à l'origine d'une surexploitation des ressources, accompagnée d'une modification et d'une pollution de l'environnement terrestre.

Les problématiques associées à l'activité anthropique ont rapidement été soulevées à la suite de la deuxième révolution industrielle au début du XIX^{ème} siècle. Cependant, ce n'est qu'en 1987 que la notion de développement durable est clairement établie par Mme Gro Harlem Brundtland, au sein du rapport nommé *Our Common Future*. Le développement durable est « un développement qui répond aux besoins du présent, sans compromettre la capacité des générations futures à répondre aux leurs ».¹

Une ressource essentielle est aujourd'hui au cœur du développement durable : l'eau. Sa consommation est impérative à la vie, pendant que son utilisation est primordiale dans la production alimentaire ou d'énergie. L'eau a donc un rôle critique dans le développement socio-économique et le rapport de l'Homme à l'environnement. En dépit de l'accessibilité restreinte en eau potable, la pollution de l'eau est alarmante, notamment en raison d'un assainissement des eaux usées nécessitant des améliorations à la fois d'un point de vue technologique et économique. Pour ces raisons, le marché du traitement des eaux usées est en plein essor (croissance annuelle de 6,5%), avec une valeur estimée à 211 milliards de dollars en 2025.²

D'un point de vue technologique, des progrès ont été réalisés dans la mise en œuvre de membranes dans le but d'améliorer l'efficacité du recyclage des eaux usées, tout en limitant les coûts de production et d'utilisation.³ Cependant, les procédés déployés dans ces membranes ne permettent généralement pas de complètement dégrader les polluants organiques toxiques et persistants (par exemple les hydrocarbures aromatiques polycycliques). Des procédés alternatifs sont alors nécessaires afin d'éliminer plus efficacement ces polluants, autrement que par simple adsorption sur support.

Parmi les alternatives viables, la photocatalyse s'avère être une méthode attractive et d'avenir dans la minéralisation de polluants organiques toxiques et persistants.^{4,5} Elle nécessite l'emploi de matériaux semi-conducteurs, parmi lesquels se trouvent le dioxyde de titane TiO_2 et l'oxyde de zinc ZnO . Cependant, les eaux usées troubles chargées en polluants organiques sont peu transparentes aux rayonnements UV, rayonnement nécessaire à l'activation des propriétés photocatalytiques de ces deux oxydes. Le traitement photocatalytique est donc peu performant dans ces conditions. Le développement de matériaux innovants aux propriétés remarquables constitue de ce fait un enjeu majeur.

Dans le même temps, la formation de matériaux composites, combinant au moins deux matériaux dont les propriétés se complètent, ouvre la voie à de nouvelles perspectives en surmontant les limites intrinsèques aux matériaux isolés. Afin de rendre actif le TiO_2 ou le ZnO dans les eaux usées troubles, la génération in-situ de lumière UV représente une solution. Et une nouvelle classe de nanoparticules, les nanoparticules d'upconversion (UCNP UpConversion NanoParticles), sont capables d'émettre localement de la lumière UV sous une irradiation proche infrarouge.⁶ Pour ces raisons, le développement de composites UCNP@semi-conducteur pour la photocatalyse est un domaine de recherche émergent, dont le principal objectif est, à termes, de tirer avantage d'une gamme spectrale solaire élargie.^{7,8}

Plusieurs problématiques générales existent dans le développement de UCNP@semi-conducteur aux propriétés photocatalytiques remarquables :

- ❖ Existe-t-il des UCNPs dont l'émission de rayonnement UV est intense sous illumination proche infrarouge ? Et dans quelles conditions ?
- ❖ Quelles sont les méthodes existantes d'enrobage de particules par une coquille de semi-conducteur et quelles nouvelles approches sont à explorer pour la formation de UCNP@semi-conducteur ?
- ❖ Comment les propriétés photocatalytiques résultantes des composites UCNP@semi-conducteur peuvent-elles être optimisées ?

La maîtrise et la compréhension des différentes étapes de l'élaboration et de l'application du matériau composite revêtent une importance particulière dans l'optimisation de son efficacité pour l'objectif visé. Ce travail s'inscrit dans ce cadre.

Dans la suite de ce manuscrit, une revue de la bibliographie en relation avec ce projet est tout d'abord présentée dans le Chapitre 1, aboutissant à la définition précise des objectifs de ce travail et notamment la synthèse de UCNP@SiO₂@ZnO. Puis, les protocoles expérimentaux ainsi que les techniques de caractérisation utilisés sont décrits dans le Chapitre 2. L'étude de la morphologie et des propriétés luminescentes des UCNPs choisis, ainsi que leur hydrophilisation par enrobage de silice, seront l'objet du Chapitre 3.

Le Chapitre 4 portera ensuite sur l'optimisation de la formation d'un enrobage de ZnO, le semi-conducteur choisi, sur une surface de silice, à travers deux voies de synthèse : l'hétérocoagulation et la voie hydrothermale assistée par micro-ondes. Une fois l'optimisation réalisée, les propriétés des composites SiO₂@ZnO seront étudiées.

L'étude finale des UCNP@SiO₂@ZnO définis pour ce projet, réalisés à partir des conditions d'enrobage de silice et de ZnO optimisées au sein des chapitres 3 et 4, sera développée au sein du dernier chapitre. Enfin, une conclusion générale ainsi que des perspectives de recherche seront apportées aux présents travaux.

Références

1. Brundtland, G. H. *Our Common Future*. (1987).
2. Meticulous Research. Water and Wastewater Treatment Market. *Meticulous Blog* <https://meticulousblog.org/top-10-companies-in-water-wastewater-treatment-market/> (2021).
3. Obotey Ezugbe, E. & Rathilal, S. Membrane Technologies in Wastewater Treatment: A Review. *Membranes* **10**, 89 (2020).
4. Odling, G. & Robertson, N. Bridging the Gap between Laboratory and Application in Photocatalytic Water Purification. *Catal. Sci. Technol.* **9**, 533–545 (2019).
5. Loeb, S. K. *et al.* The Technology Horizon for Photocatalytic Water Treatment: Sunrise or Sunset? *Environ. Sci. Technol.* **53**, 2937–2947 (2019).
6. Reddy, K. L., Balaji, R., Kumar, A. & Krishnan, V. Lanthanide Doped Near Infrared Active Upconversion Nanophosphors: Fundamental Concepts, Synthesis Strategies, and Technological Applications. *Small* **14**, 1801304 (2018).
7. Zhang, Q., Yang, F., Xu, Z., Chaker, M. & Ma, D. Are Lanthanide-doped Upconversion Materials Good Candidates for Photocatalysis? *Nanoscale Horiz.* **4**, 579–591 (2019).
8. Tian, Q., Yao, W., Wu, W. & Jiang, C. NIR Light-activated Upconversion Semiconductor Photocatalysts. *Nanoscale Horiz.* **4**, 10–25 (2019).

Chapitre 1. Contexte du projet et étude bibliographique

Table des matières

1.1.	Assainissement des eaux usées	11
1.1.1.	Enjeu environnemental.....	11
1.1.2.	Hydrocarbures aromatiques polycycliques	14
1.1.3.	Solutions.....	17
1.2.	Photocatalyse pour la dépollution des eaux usées.....	20
1.2.1.	Principe et mécanisme.....	21
1.2.2.	TiO ₂ et ZnO.....	24
1.2.3.	Limites dans l'application de la photocatalyse	26
1.3.	Nanoparticules d'upconversion	28
1.3.1.	Procédé d'upconversion	29
1.3.2.	Dopants lanthanides	30
1.3.3.	Matrice hôte.....	33
1.3.4.	Facteurs influençant la luminescence d'upconversion.....	35
1.3.5.	Voies de synthèse	39
1.4.	Hydrophilisation de nanoparticules hydrophobes.....	41
1.4.1.	Hydrophilisation par échange de ligands	41
1.4.2.	Hydrophilisation par recouvrement.....	43
1.4.3.	Hydrophilisation par enrobage de silice.....	43
1.5.	Méthodes d'enrobage de ZnO.....	60
1.5.1.	Mécanisme de formation du ZnO.....	61
1.5.2.	Enrobage de ZnO par microémulsion en phase inverse.....	64
1.5.3.	Par voie sol-gel.....	65
1.5.4.	Par synthèse hydrothermale assistée par micro-ondes	69
1.5.5.	Par hétérocoagulation.....	72

1.6. Nanocomposites UCNP@semi-conducteur	77
1.6.1. Systèmes existants.....	79
1.6.2. Limites actuelles.....	83
1.7. Objectifs du projet	84
Références	86

Partie 1

Assainissement des eaux usées

La population mondiale s'élève aujourd'hui à 7,7 milliards d'individus et approcherait la barre des 10 milliards d'individus en 2050, selon un rapport de l'Organisation des Nations Unies (ONU).¹ Dans le même temps, la proportion d'habitants en zone urbaine augmentera de 55% à 68%.² L'accélération de l'urbanisation mondiale est en partie liée à l'expansion de l'industrialisation, cette dernière permettant de répondre à la demande croissante en besoins. Cependant, l'industrialisation et l'urbanisation ont un impact environnemental non négligeable : le rejet de polluants toxiques contaminant notre environnement de vie et notamment l'eau.

1.1.1. Enjeu environnemental

L'eau est une ressource vitale précieuse dont la demande ne cesse de s'intensifier à mesure que l'urbanisation et l'industrialisation progressent. D'ici 2050, la demande en eau augmentera de 55% alors que les ressources sont limitées.³ Outre les problèmes relatifs à son accessibilité et à sa distribution, l'eau est un liquide facilement contaminé de nos jours par différents agents et à travers diverses voies (Figure 1.1). Cela provoque une accélération du stress hydrique dans plusieurs régions du globe, notamment en Asie et en Amérique.

La pollution de l'eau survient lorsque les contaminants y sont directement rejetés ou suite à une déposition de polluants libérés dans l'atmosphère. Les eaux de surface (lacs, rivières, fleuves, mers et océans) sont localement polluées suite au déversement d'eaux usées mal traitées. La Figure 1.2 illustre l'ampleur du risque de pollution des eaux de surface par les rejets anthropiques. Chaque année, les prélèvements d'eau douce sont estimés à 3 928 km³ et la majeure partie des eaux sont ensuite libérées dans les eaux de surface après usage.⁴ Selon l'ONU, 80% des eaux usées dans le monde sont libérées sans purifications adéquates (pourcentage augmentant à 90% pour les pays en développement).³



Figure 1.1. Sources de pollution de l'eau.⁵

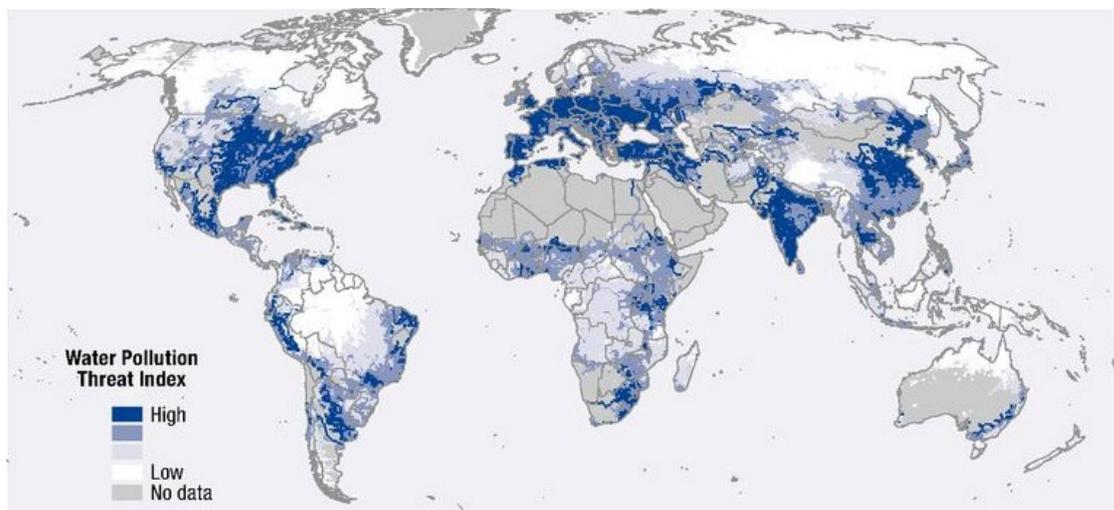


Figure 1.2. Risques de pollution des eaux à travers le monde.⁶

Récemment, l'Agence Européenne pour l'Environnement (AEE) a rapporté qu'au moins 46% des eaux de surface européennes ne respectent pas les normes de qualité environnementale.⁵ Pour pallier ce problème, l'assainissement des eaux usées est donc un objectif prioritaire, permettant de limiter les problèmes sanitaires et environnementaux, tout en introduisant une économie circulaire réduisant le stress hydrique.

Parmi les eaux de surface européennes non-conformes aux normes de qualité environnementale, plus de 90% d'entre-elles le sont en raison d'une contamination élevée par une ou plusieurs substances persistantes, bioaccumulables et toxiques (PBT).⁵ Ces substances extrêmement préoccupantes, retrouvées dans les eaux de surface à l'échelle mondiale, sont des composés inorganiques ou des molécules organiques.

L'Agence d'enregistrement des Substances Toxiques et des Maladies (ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, US) a établi une liste (Substance Priority List) recensant les substances toxiques selon leur fréquence d'occurrence, leur dangerosité et le risque potentiel d'exposition.⁷ Le Tableau 1.1 énumère les dix substances les plus préoccupantes.

Tableau 1.1. Liste des dix substances les plus préoccupantes.⁷

Classement	Substance préoccupante
1	Arsenic
2	Plomb
3	Mercurie
4	Biphényles polychlorés
5	<i>Hydrocarbures aromatiques polycycliques</i>
6	Chlorure de vinyle
7	<i>Benzo[a]pyrène</i>
8	Benzène
9	Cadmium
10	<i>Benzo[b]fluoranthène</i>

Outre la présence de nombreux métaux dans ce tableau, une famille de molécules organiques occupe trois des dix places : les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs).

1.1.2. Hydrocarbures aromatiques polycycliques

Depuis plusieurs dizaines d'années, cette famille de composés organiques est détectée de manière récurrente et en concentration non négligeable à travers le monde. Les HAPs, composés d'au moins deux cycles aromatiques accolés, sont générés lors d'une pyrolyse ou d'une combustion incomplète de matières organiques.

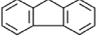
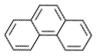
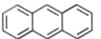
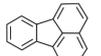
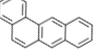
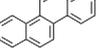
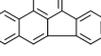
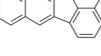
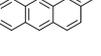
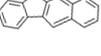
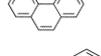
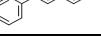
Ils sont ainsi naturellement produits lors d'incendies forestiers ou d'éruptions volcaniques et sont également présents dans les ressources fossiles. Mais ces molécules ont une origine anthropique considérable et sont formées lors de :

- ❖ la production d'énergie à partir de ressources fossiles ;
- ❖ la conversion de la biomasse ;
- ❖ l'extraction des gaz de schiste et des sables bitumineux ;
- ❖ la production de métaux (aluminium, fer et acier) ;
- ❖ divers procédés pétrochimiques (industrie pharmaceutique, du textile, ...)
- ❖ la circulation automobile (véhicule et goudron de houille) ;
- ❖ l'incinération des déchets municipaux, etc.^{8,9}

Les HAPs sont ainsi des substances PBT dont les sources anthropiques sont multiples, aussi bien industrielles qu'urbaines. De plus, en raison de leur omniprésence, les HAPs sont détectés non seulement dans l'air, l'eau et la terre, mais également dans les produits alimentaires.^{9,10} La toxicité de certaines de ces molécules est avérée, notamment celle du benzo[a]pyrène (B[a]P) classé comme étant cancérogène pour l'homme par le Centre International de la Recherche sur le Cancer (CIRC).¹¹ C'est pourquoi, l'Agence américaine de Protection de l'Environnement (US-EPA, United States Environmental Protection Agency) a établi une liste de 16 HAPs dont la régulation des émissions est considérée comme prioritaire.^{12,13} Outre le B[a]P, 7 autres HAPs sont potentiellement cancérigènes parmi les 16 considérés.

Le Tableau 1.2 regroupe quelques informations supplémentaires concernant ces 16 HAPs. À la lecture de leurs valeurs de solubilité dans l'eau, il est constaté que les HAPs sont relativement hydrophobes et le sont d'autant plus lorsque leur masse moléculaire augmente.

Tableau 1.2. Informations concernant les 16 HAPs listés comme prioritaire par l'US-EPA.

Composé	Acronyme	Structure	Masse molaire (g/mol)	Solubilité dans l'eau à 25°C (µg/L) ^a	Classification CIRC ^b	CMA _{éco,eau} (µg/L) ^c
Naphtalène	Nap		128,2	31500	2B	130
Acénaphtylène	Acy		152,2	3930	Non classifié	33
Acénaphène	Ace		154,2	3900	3	3,8
Fluorène	Flu		166,2	1680	3	34
Phénanthrène	Phe		178,2	977	3	6,7
Anthracène	Ant		178,2	44	3	0,1
Fluoranthène	Flr		202,3	205	3	0,12
Pyrène	Pyr		202,3	130	3	0,02
Benzo[a]anthracène	B[a]A		228,3	9	2B	0,1
Chrysène	Chr		228,3	1,8	2B	0,07
Benzo[b]fluoranthène	B[b]F		252,3	1,5	2B	
Benzo[k]fluoranthène	B[k]F		252,3	0,8	2B	
<i>Benzo[a]pyrène</i>	<i>B[a]P</i>		252,3	1,6	1	0,01
Indéno[1,2,3-c,d]pyrène	I[cd]P		276,3	0,2	2B	
Benzo[g,h,i]pérylène	B[ghi]P		276,3	0,3	3	0,008
Dibenzo[a,h]anthracène	D[ah]A		278,4	0,5	2A	0,014

^a Valeur de solubilité du CIRC ¹¹ et Yalkowsky et al.¹⁴

^b Classification CIRC : 1 – Cancérogène pour l'homme ; 2A – Probablement cancérogène ; 2B – Peut être cancérogène ; 3 – Ne peut pas être classé quant à sa cancérogénicité pour l'homme.¹¹

^c Concentrations maximales autorisées (CMA) dans les écosystèmes aquatiques, rapportées par E.M.J. Verbruggen ¹⁵

Cependant, ces faibles solubilités dépassent largement les Concentrations Maximales Autorisées (CMA) dans les écosystèmes aquatiques.

Depuis la mise en œuvre de la régulation des émissions en HAPs, des restrictions ont été définies afin de limiter l'exposition à leurs risques toxiques et réduire la pollution environnementale. Parmi 104 pays recensés par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), 44 pays ont établi une législation à propos de la concentration en HAPs dans une eau potable.¹⁶ Malgré ces restrictions, les concentrations mesurées en HAPs dans les eaux de surface atteignent parfois des valeurs inquiétantes. Le tableau ci-dessous, qui rassemble quelques valeurs de concentrations en HAPs dans les eaux de surface ainsi que leurs limites réglementaires, illustre cette inquiétude.

Tableau 1.3. Comparaison des limites réglementaires à celles des concentrations en HAPs dans l'eau évaluées à partir de 107 points de prélèvements.

	Limite réglementaire (µg/L) ^a	C _{min} (µg/L) ^b	C _{max} (µg/L) ^c	C _{médiane} (µg/L) ^d
B[a]P	0,01	0,001	6 x 10 ⁸	6
Σ HAPs	0,1	0,004	1 x 10 ⁶	270

^a Valeur médiane des limites réglementaires établies par les pays légiférant sur la concentration en HAPs dans l'eau potable, selon l'OMS¹⁶

^b Valeur minimale des concentrations mesurées à 107 points de prélèvements, pour l'année 2019 par l'ATSDR⁷

^c Valeur maximale des concentrations mesurées aux mêmes points de prélèvements

^d Valeur médiane des concentrations mesurées

Le B[a]P est cancérigène pour l'homme et a une valeur médiane de concentration limite réglementée à 0,01 µg/L. À noter que cette valeur est identique à la concentration maximale autorisée en B[a]P dans les écosystèmes aquatiques. Cependant, la valeur médiane des concentrations mesurées par l'ATSDR s'élève à 6 µg/L, soit 600 fois plus élevée que la limite réglementaire. À noter que les HAPs peuvent être mesurés en concentration considérablement plus importante dans les eaux de surface que leur limite de solubilité (nous pouvons, pour en juger, comparer la solubilité du B[a]P dans l'eau, soit 1,6 µg/L avec les valeurs C_{max} (6 x 10⁸ µg/L) et C_{med} (6 µg/L) trouvées lors de l'étude résumée dans le Tableau 1.3). Cela est dû à la présence, dans l'eau, de particules fines sur lesquelles elles s'adsorbent. Face à cette contamination alarmante des eaux de surface par ces polluants PBT, des solutions sont

nécessaires afin de la réduire et éviter la multiplication de zones à risques (voire de zones mortes) dans les années à venir.¹⁷

1.1.3. Solutions

Une première solution consisterait à ne plus produire de polluants organiques. Cependant, face à la croissance des besoins de la population mondiale et à la dépendance sur la pétrochimie pour les combler, une réduction significative de la production globale en polluants est limitée à moyen terme.

La seconde possibilité est donc de traiter les substances toxiques, afin qu'elles ne soient pas librement rejetées dans l'environnement une fois produites. Dans le cas du traitement des eaux usées, différentes méthodes existent dans le but de séparer ou de dégrader, par exemple, les HAPs. Les stations d'épuration incluent plusieurs étapes de traitement successives : le pré-traitement suivi de traitements dits primaire, secondaire et tertiaire (Figure 1.3).¹⁸

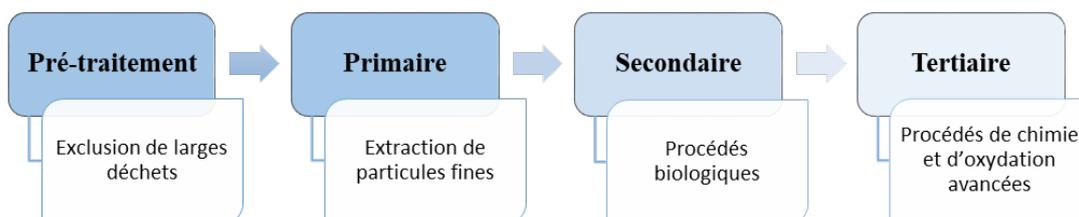


Figure 1.3. Étapes de traitements des eaux usées.

Hormis l'étape de pré-traitement qui n'a aucun effet sur l'élimination des polluants organiques, les étapes suivantes possèdent leurs propres avantages et inconvénients. Le traitement primaire (e.g. décantation) conduit à une possible réduction de la concentration en polluants organiques, ces derniers étant en partie adsorbés sur les particules fines éliminées au cours de cette étape.¹⁹ Les polluants organiques ne sont donc pas dégradés. Les boues d'épuration qui en résultent nécessitent alors une opération supplémentaire, avant qu'elles ne soient destinées à être utilisées dans l'agriculture ou, plus généralement réintroduites dans l'environnement.

A contrario, les procédés biologiques lors du traitement secondaire (e.g. procédés à boues activées) sont capables de les décomposer, à travers l'utilisation de micro-organismes. Ces procédés sont relativement économiques et écologiques. Cependant, à l'image des HAPs,

de nombreux polluants organiques PBT sont faiblement biodégradables, rendant peu efficaces ou insuffisants les procédés biologiques pour leur complète dégradation.²⁰ Cela est notamment le cas des HAPs ayant plus de quatre cycles aromatiques, tels que le B[a]P.^{9,19} Et lorsque les eaux traitées sont destinées à être rejetées dans l'environnement, les stations d'épuration n'appliquent souvent pas de traitements supplémentaires.

Pourtant, le risque que les polluants persistants se retrouvent continuellement en dangereuse quantité, dans notre environnement de vie, est aujourd'hui bien réel. L'implémentation d'un traitement tertiaire drastique, malgré son coût et sa complexité, est donc devenue indispensable pour respecter les normes sanitaires concernant l'environnement et la réutilisation de l'eau. Sachant que les eaux réutilisées le sont généralement pour l'irrigation agricole ou l'entretien d'espaces verts, il est essentiel que le traitement soit efficace. Le traitement tertiaire implique plusieurs types de procédés, nécessitant parfois l'emploi de produits chimiques ou d'une irradiation sous rayons ultraviolets (UV).^{10,19} Les procédés conventionnels que sont l'ozonation et la photolyse, principalement employés pour la désinfection des eaux, ne sont pas assez efficaces pour dégrader les polluants persistants. Des procédés d'oxydation avancée ont donc vu le jour.

Amenés à jouer un rôle prépondérant dans l'assainissement des eaux usées, les procédés d'oxydation avancée présentent l'avantage de dégrader activement les polluants organiques. Pour ce faire, nombre de ces procédés (e.g. combinaison oxydant/UV, réaction Fenton ou photo-Fenton) reposent sur l'utilisation ou la génération d'agents oxydants. Les potentiels standards de certains de ces agents sont listés dans le Tableau 1.4.

Tableau 1.4. Potentiels standards de certains oxydants courants dans l'eau.^{21,22}

Oxydant	Couple	Potentiel standard (V/ESH) à 25°C et à pH 7
Radical sulfate (SO ₄ ^{•-})	SO ₄ ^{•-} /SO ₄ ²⁻	2,44
Radical hydroxyle (OH [•])	OH [•] /H ₂ O	2,31
Radical acide hypochloreux (HClO [•])	HClO [•] /Cl ⁻	1,91
Peroxyde d'hydrogène (H ₂ O ₂)	H ₂ O ₂ /H ₂ O	1,35
Ozone (O ₃)	O ₃ /O ₃ ⁻	1,03
Ion superoxyde (O ₂ ^{•-})	O ₂ ^{•-} /H ₂ O ₂	0,91

Les radicaux hydroxyles ont un pouvoir oxydant parmi les plus élevés. Ces derniers attaquent non-sélectivement les polluants organiques, et les décomposent en intermédiaires réactionnels qui sont à leur tour, idéalement dégradés jusqu'à une totale minéralisation (i.e. eau et dioxyde de carbone comme produits finaux).²³

Lors de l'application d'un procédé d'oxydation avancée tel que la combinaison d'un oxydant avec une irradiation UV ou bien la réaction Fenton/photo-Fenton, une addition importante et continue d'ozone, de peroxyde d'hydrogène ou d'ions ferreux s'avère nécessaire. Cela a pour conséquence d'augmenter les coûts de fonctionnement et d'entretien. En ce sens, la photocatalyse est un procédé d'oxydation avancée particulièrement attrayant. Elle s'appuie sur l'utilisation d'un photocatalyseur, qui est en théorie recyclable à l'infini et efficient dans la production de radicaux hydroxyles sous rayonnement UV (voire visible), dans les conditions ambiantes de température et de pression.²⁴

Partie 2

Photocatalyse pour la dépollution des eaux usées

Le procédé photocatalytique, généralement utilisé en milieu hétérogène (i.e. interface solide-gaz ou solide-liquide), s'emploie aussi bien pour le traitement de l'eau que de l'air. Il permet de dégrader une multitude de polluants organiques, inorganiques et biologiques.²⁵⁻²⁷ Hormis la dépollution de l'eau et de l'air, la photocatalyse s'emploie au cœur de divers procédés y compris la photosynthèse, ou d'applications allant des surfaces autonettoyantes à la thérapie photodynamique (Figure 1.4).^{26,28}



Figure 1.4. Applications de la photocatalyse.

La photocatalyse se définit par une augmentation cinétique d'une réaction chimique sous l'influence d'un photocatalyseur qui, après activation par un rayonnement lumineux et sans subir de modification, est capable d'amorcer la transformation des réactifs mis en jeu.²⁹ Elle représente une solution intéressante d'autant plus viable pour la dépollution des eaux usées qu'elle est amenée à être utilisée sous une irradiation lumineuse durable et renouvelable : la lumière solaire.³⁰⁻³²

Selon les systèmes appliqués, la nature du photocatalyseur varie : molécules organiques, quantum dots, semi-conducteurs, etc.³³ Ici, l'attention sera portée sur les semi-conducteurs.

1.2.1. Principe et mécanisme

Un semi-conducteur (SC) est un matériau solide dont la conductivité électrique est intermédiaire de celle d'un métal (conducteur) et d'un isolant (non-conducteur). Il se caractérise par la présence d'un gap d'énergie (E_g) entre la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC). Lorsque l'illumination a une énergie supérieure ou égale à E_g (une longueur d'onde λ inférieure ou égale à λ_{E_g}) les électrons de la BV au sein du semi-conducteur photoexcité absorbent les photons incidents et gagnent la bande de conduction (Figure 1.5).^{27,33,34}

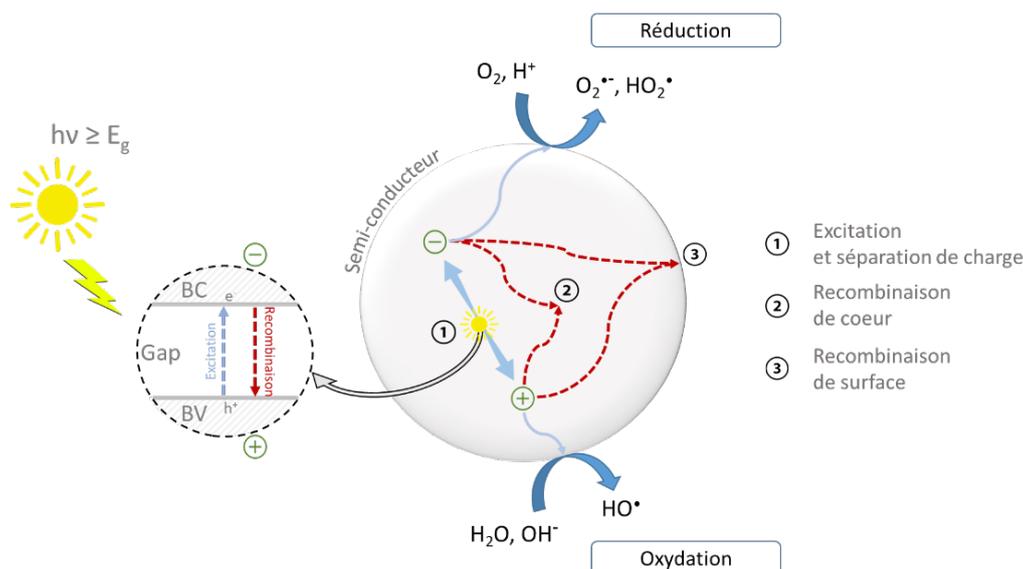


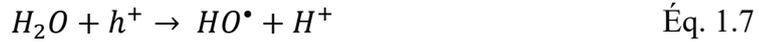
Figure 1.5. Illustration du mécanisme de la photocatalyse.

Dès lors, la formation de paires électron-trou (e^- , h^+) a lieu, avec les électrons situés au niveau de la BC et les trous (lacunes électroniques) au sein de la BV (Éq. 1.1).

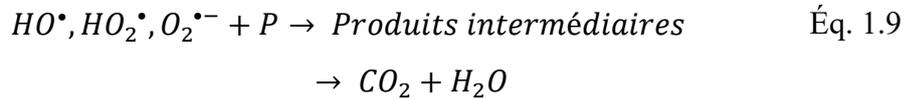


Ensuite, les porteurs de charge que sont les électrons et les trous migrent librement au sein du semi-conducteur, et peuvent en atteindre la surface. Dans le milieu aqueux, plusieurs espèces chimiques sont adsorbées à la surface du semi-conducteur et lorsque les porteurs de charge les atteignent, des réactions d'oxydo-réduction ont lieu. Ces réactions diffèrent selon

que le porteur de charge soit un électron ou un trou. En effet, un électron réduit les espèces à caractère accepteur, par exemple le dioxygène adsorbé en un anion superoxyde (Éq. 1.2), tandis qu'un trou oxyde les espèces à caractère donneur : l'eau (Éq. 1.7) ou un anion hydroxyde (Éq. 1.8) en un radical hydroxyle. À noter qu'une cascade de réactions, en milieu acide, permet de former des radicaux hydroxyles à partir de l'anion superoxyde (Éq. 1.3 à Éq. 1.6).



Par la suite, les dérivés réactifs de l'oxygène générés oxydent non-sélectivement les polluants organiques (P) présents. Cela conduit à la production de produits intermédiaires, qui sont à leur tour dégradés jusqu'à une minéralisation complète (Éq. 1.9).



Lorsque les polluants organiques sont adsorbés à la surface du photocatalyseur, il est également possible qu'ils soient directement oxydés par les trous. Il se forme alors des cations radicalaires (Éq. 1.10), qui sont eux aussi dégradés en réagissant avec les radicaux au sein du milieu.



Mais d'autres phénomènes, ne conduisant pas à la génération des radicaux, ont également lieu simultanément : les recombinaisons de surface ou de cœur des porteurs de charge (Éq. 1.11).



L'occurrence de ces recombinaisons est préjudiciable à l'efficacité du photocatalyseur dans la production de radicaux réactifs qui est réduite puisque les porteurs de charge ne réagissent dès lors pas avec les molécules adsorbées à la surface du semi-conducteur. Il existe plusieurs types de recombinaison : celle radiative qui est le phénomène opposé à l'excitation, celle de cœur liée à la présence d'impuretés ou de joints de grain et celle de surface due à la faible durée de vie des porteurs de charge (quelques nanosecondes). Afin de limiter les recombinaisons de surface, la présence de pièges/défauts à la surface du semi-conducteur est intéressante pour augmenter leur durée de vie et ainsi élever la probabilité de créer un radical oxydant. Concernant les recombinaisons de cœur, modélisés par Shockley, Read et Hall,³⁵ le meilleur moyen de les restreindre est la formation de semi-conducteur monocristallin.

Outre les recombinaisons que peuvent subir les porteurs de charge, les semi-conducteurs sont sujets à une photocorrosion souvent fatale à leur faculté à produire des radicaux. En effet, la photocorrosion, qui a lieu lorsque les porteurs de charge s'accumulent au sein du semi-conducteur, induit des réactions le détruisant et libérant notamment les cations métalliques qui le composent.³⁶ Le même constat est également valable lorsque la stabilité chimique du semi-conducteur, dans l'eau, est relativement faible et se traduit par sa dissolution.

Un photocatalyseur semi-conducteur idéal devrait donc posséder les caractéristiques suivantes :

- un rendement quantique (i.e. le nombre de paires électron-trou formées par photon absorbé) important sur une large gamme spectrale ;
- une surface spécifique élevée ;
- une grande mobilité des porteurs de charge générés ;
- une recombinaison limitée des porteurs de charge ;
- une adsorption quantitative à sa surface de polluants à dégrader et des espèces impliquées dans la production des radicaux oxydants (impliquant une désorption rapide des produits de réaction) ;
- une haute stabilité chimique et une résistance à la photocorrosion élevée.

L'activité photocatalytique dans l'eau d'un photocatalyseur dépend aussi de plusieurs autres facteurs : sa morphologie, la concentration en polluants à dégrader, le flux photonique incident, la quantité de dioxygène dissous, le pH, etc.^{26,27,37,38}

Il existe une grande variété de semi-conducteurs. Les positions des BV et BC de certains semi-conducteurs sont présentées dans la Figure 1.6. Deux d'entre eux sont largement étudiés : le dioxyde de titane (TiO_2) et l'oxyde de zinc (ZnO). Ils sont intéressants dans le traitement des eaux usées car ce sont deux semi-conducteurs ayant la capacité de produire, activement, à la fois des radicaux hydroxyles ainsi que des ions superoxydes (potentiels standards de leur BV supérieurs à celui du couple $\text{OH}^\bullet/\text{H}_2\text{O}$ et potentiels standards de la BC inférieurs à celui du couple $\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}$).

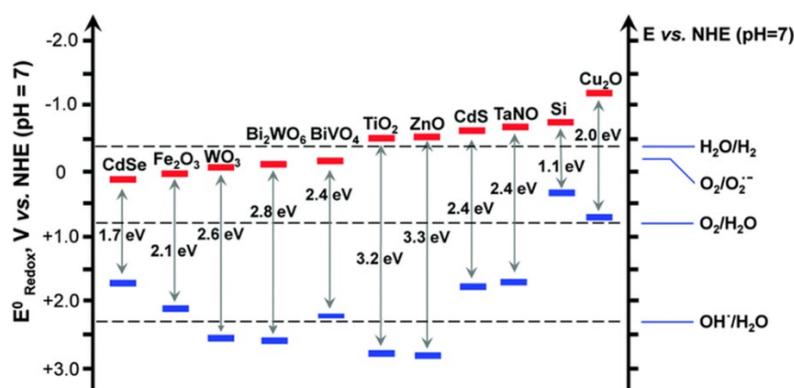


Figure 1.6. Positions des gaps d'énergie de divers semi-conducteurs, comparés aux potentiels redox de certains couples dans l'eau à pH 7.³⁹

1.2.2. TiO_2 et ZnO

Le TiO_2 est intensivement étudié depuis quelques décennies et est considéré comme étant le photocatalyseur de référence. Cela s'explique par ses nombreux atouts : une activité photocatalytique élevée, une grande biocompatibilité ainsi qu'une faible toxicité, une haute photostabilité et un faible coût de production. Le produit commercial de référence est le TiO_2 Degussa P25, composé de deux phases cristallines (Figure 1.7) : majoritairement de l'anatase (~80%) qui est métastable et le reste (~20%) est sous la forme thermodynamiquement stable, à savoir le rutile.

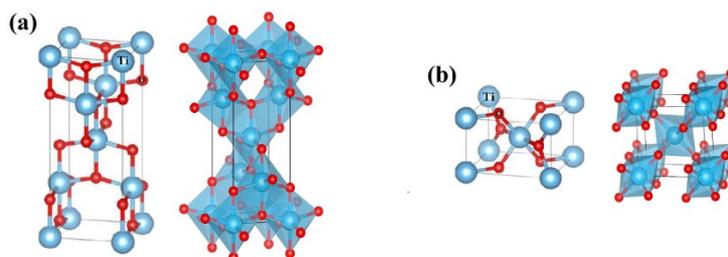


Figure 1.7. Exemples de structure cristalline du TiO_2 : (a) anatase et (b) rutile.^{40,41}

Le gap d'énergie de ces deux phases cristallines est distinct : 3,23 eV (soit $\lambda = 384$ nm) dans le cas de l'anatase et 3,06 eV (soit $\lambda = 405$ nm) pour le rutile. Pour qu'il soit pleinement performant, il est donc nécessaire d'exciter le TiO₂ Degussa P25 sous une irradiation de forte énergie, l'UV ($\lambda \leq 384$ nm). L'anatase a un gap d'énergie indirect, ce qui permet une restriction de la recombinaison des porteurs de charge ; le rutile possède lui un gap direct, favorisant une meilleure excitation et ainsi la formation de porteurs de charge, mais également les phénomènes de recombinaison.

Le ZnO a lui un gap d'énergie direct proche de celui de l'anatase 3,37 eV (soit 368 nm). Pour être excité, il doit donc être exposé à une irradiation UV dont la longueur d'onde est inférieure ou égale à 368 nm. Pour continuer dans les similitudes avec le TiO₂, le ZnO est biocompatible et peu toxique. Ses coûts de production sont faibles et seraient même jusqu'à 75% inférieurs à ceux du TiO₂.⁴²

Appartenant au groupe de semi-conducteur II-VI, le ZnO se présente naturellement sous une structure cristalline wurtzite (Figure 1.8). Cette dernière est la forme thermodynamiquement stable du ZnO.

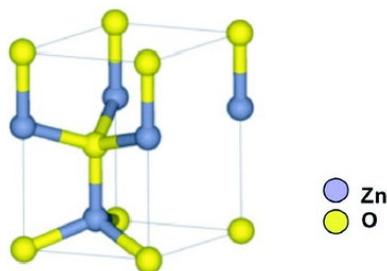
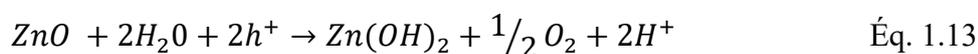
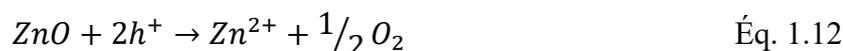


Figure 1.8. Structure cristallographique du ZnO wurtzite.⁴³

Cependant, la stabilité chimique et la résistance à la photocorrosion du ZnO est plus faible que celle de TiO₂.³⁶ En effet, des réactions de photodissolution (Éq. 1.12) et de photopassivation (Éq. 1.13) ont lieu sous rayonnement UV. Ce point est l'une des principales limites aux applications du ZnO en photocatalyse, notamment en milieu aqueux où sa stabilité chimique n'est observée que dans un faible domaine de pH : 6 à 12.⁴⁴⁻⁴⁶



Malgré cet inconvénient, le ZnO reste un photocatalyseur attrayant car plusieurs de ses propriétés sont remarquables. Tout d'abord, son énergie de liaison excitonique est de 60 meV alors que celle du TiO₂ n'est que de quelques meV.⁴⁷⁻⁴⁹ Une énergie de liaison excitonique supérieure favorise la stabilité thermique des paires électron-trou, notamment à température ambiante. Ensuite, la mobilité des électrons à température ambiante est bien plus élevée dans le ZnO (200-300 cm².V⁻¹.s⁻¹) que dans le TiO₂ (0,1-4 cm².V⁻¹.s⁻¹),^{50,51} ce qui promeut le transfert de charge et, en conséquence, conduit à un rendement quantique plus élevé. En outre, la durée de vie des porteurs de charge est plus grande dans le cas du ZnO que du TiO₂,⁵² et donc, la longueur de diffusion des porteurs de charge au sein du ZnO (438 nm) bien supérieure à celle dans le TiO₂ (10-70 nm).³³

Sur la base de ces caractéristiques, le ZnO est une excellente alternative au TiO₂, et présente, dans bien des cas une activité photocatalytique supérieure à ce dernier.⁵³⁻⁵⁹

1.2.3. Limites dans l'application de la photocatalyse

Les nanoparticules sont des particules dont au moins une des dimensions est comprise entre 1 nm et 100 nm. Les semi-conducteurs utilisés en photocatalyse sont généralement de taille nanométrique car l'utilisation de nanoparticules aide à maximiser leur surface spécifique. Or, la récupération, en vue de leur réutilisation, de nanoparticules dispersées dans un milieu aqueux n'est pas aisée, et nécessite, soit une étape de filtration soit une immobilisation préalable des nanoparticules sur un support.⁶⁰ Cela représente un coût, aussi bien économique que technique, puisque l'immobilisation du photocatalyseur sur un support implique une perte en surface spécifique.

Au-delà des avantages et inconvénients précédemment constatés, le TiO₂ et le ZnO sont actifs seulement sous rayonnement UV. Cela représente une limite dans l'utilisation de ces deux semi-conducteurs, pour la dépollution photocatalytique des eaux usées sous rayonnement solaire puisque les rayons UV ne représentent que ~ 3% du domaine énergétique de la lumière solaire (Figure 1.9). Ceci explique pourquoi le développement des photocatalyseurs ZnO ou TiO₂ capables d'utiliser un domaine plus étendu du spectre de la lumière solaire (en particulier le domaine du visible) fait actuellement l'objet d'une recherche intensive.³²

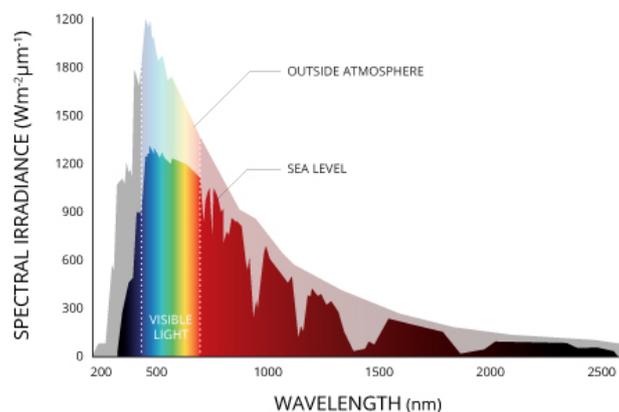


Figure 1.9. Composition du spectre solaire.³²

Par ailleurs, la lumière UV ne pénètre que faiblement dans les eaux usées fortement polluées par des molécules organiques parce que nombre de ces polluants organiques possèdent des groupements chimiques qui absorbent les rayons UV incidents (Figure 1.10). Dès lors, le flux de photons UV parvenant au photocatalyseur est souvent drastiquement réduit selon le volume d'eaux usées traversé, ce qui réduit fortement l'efficacité du procédé.

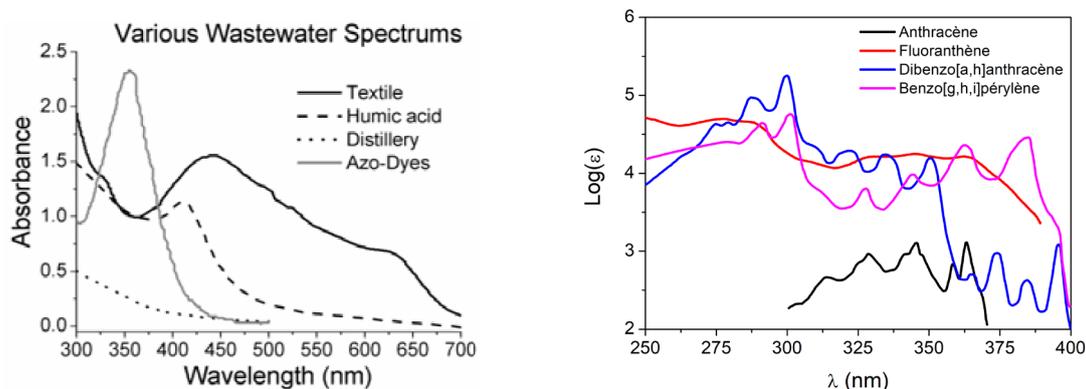


Figure 1.10. Spectres UV-visible de différentes eaux usées (à gauche)⁶¹⁻⁶⁴ et coefficients d'absorption (échelle log) de quelques HAPs (à droite).⁶⁵

À l'autre bout du spectre solaire, les rayons infrarouges (IR) qui composent ~ 50% du spectre solaire pénètrent plus profondément dans les eaux usées car les polluants organiques sont transparents à ces rayonnements IR, tout comme les semi-conducteurs que sont le TiO₂ et le ZnO.

Les nanoparticules d'upconversion (UCNP) qui ont la propriété d'absorber dans le proche IR et d'émettre à des longueurs d'onde nettement plus élevées (visible et UV) permettent de tirer profit de la lumière IR et de surmonter les inconvénients liés à l'utilisation de rayons UV dans divers domaines d'applications (dont la photocatalyse).

Partie 3

Nanoparticules d'upconversion

L'upconversion (conversion ascendante de photons,^{66,67} UC) désigne la propriété qu'ont certains matériaux d'émettre une lumière de nettement plus haute énergie (conversion ascendante de photon, ce qui correspond à un déplacement anti-Stokes) sous irradiation dans le proche IR. Durant les dernières décennies, le développement intensif des nanoparticules d'upconversion avec des rendements quantiques « raisonnables » a permis de mettre en lumière leurs remarquables potentiels dans diverse domaines applications (Figure 1.11).



Figure 1.11. Illustration des différents domaines d'applications des UCNPs.

Ces nanoparticules ont, en particulier, un fort potentiel en imagerie in-vivo des tissus biologiques parce qu'elles émettent des bandes d'émission fines et à des longueurs d'onde plus faibles et bien distinctes de la bande d'excitation (ce qui permet une imagerie avec un très bon contraste puisqu'insensible à l'autofluorescence des tissus biologiques) et sont stables dans les

milieux biologiques et peu toxiques. En outre la fenêtre d'excitation des UCNPs est dans le proche IR, rayonnement possédant une profondeur de pénétration supérieure à d'autres longueurs d'onde (e.g. UV et visible) dans les tissus biologiques. Les progrès scientifiques au niveau de la conception des UCNPs permettent d'envisager un élargissement de leurs applications.

L'une des autres applications potentielles majeures des UCNPs est la photocatalyse sous rayonnement solaire. La majeure partie du rayonnement solaire se situe dans le proche IR,^{68,69} alors que les photocatalyseurs les plus performants ne sont actifs que sous rayonnement UV (et sous la partie la plus énergétique du rayonnement visible). C'est pourquoi, des stratégies ont vu le jour pour permettre à ces photocatalyseurs de tirer avantage du rayonnement proche IR.

L'utilisation d'UCNPs s'inscrit dans cette logique car certains de ces matériaux, sont capables d'émettre de la lumière de très basse longueur d'onde, allant jusqu'à l'UV à partir de rayonnements dans le proche IR. La luminescence des UCNPs pourrait également permettre de remédier au problème d'activation des photocatalyseurs dans les eaux troubles chargées en polluants organiques. Malgré leurs avantages, les UCNPs possèdent tout de même des limites dues, en particulier, à la dimension nanométrique. Cela les rend vulnérables à plusieurs facteurs désactivant leur luminescence et réduisant les rendements d'upconversion à des valeurs souvent bien inférieures à 1%.⁷⁰

1.3.1. Procédé d'upconversion

L'UC est un processus à travers lequel deux photons ou plus, de faible énergie, sont absorbés et convertis en un photon de plus haute énergie. Cette conversion se réalise principalement selon trois mécanismes : l'absorption à l'état excité (ESA), l'addition de photons par transfert d'énergie (ETU) et l'avalanche de photons (PA).⁶⁶

Dans le cas de l'ESA, l'émission d'un photon de haute énergie résulte de l'absorption séquentielle de plusieurs photons de faible énergie par un même ion (Figure 1.12a). Cependant, ce mécanisme est le moins efficace. L'upconversion par avalanche de photons est, quant à elle, le mécanisme le plus complexe. Dans un premier temps, un ion absorbe un photon et le premier niveau d'excitation E1 se retrouve peuplé (Figure 1.12c). Le niveau d'excitation supérieure E2, au sein de ce même ion, se retrouve peuplé à son tour par ESA.

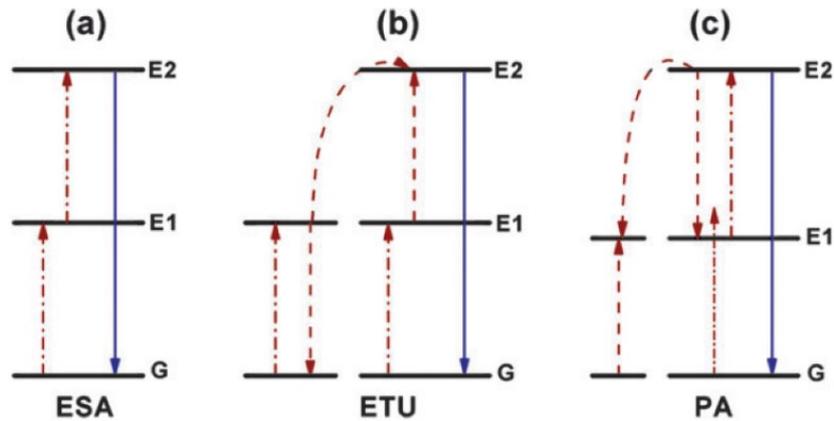


Figure 1.12. Principaux mécanismes d'UC au sein d'UCNP : (a) l'absorption à l'état excité (ESA), (b) l'addition de photons par transfert d'énergie (ETU) et (c) l'avalanche de photons (PA).⁷¹

Une fois cet état d'excitation atteint, un transfert d'énergie par relaxation non-radiative a lieu vers un ion voisin, conduisant à l'excitation de chaque ion au niveau E1. Il s'ensuit alors une reproduction des phénomènes précédents au sein des deux ions et la propagation exponentielle du mécanisme « en avalanche » sur l'ensemble des ions permet une UC remarquable. Mais l'upconversion par PA souffre de plusieurs inconvénients : son activation nécessite un temps long (de plusieurs secondes) et est fortement dépendante de la puissance d'excitation.

A contrario, l'ETU s'active de manière instantanée et est moins fortement dépendante de la puissance d'excitation. Cela s'explique en partie par un mécanisme plus simple que celui de PA. Elle requiert également deux ions voisins mais ici, les deux ions absorbent un photon de faible énergie pour se retrouver excité au niveau E1 (Figure 1.12b). Puis le premier ion transfère l'énergie par relaxation non-radiative au deuxième ion. Ce dernier qui se retrouve alors excité au niveau E2, émet un photon de plus haute énergie et retourne à son état fondamental.^{66,67,71}

1.3.2. Dopants lanthanides

L'upconversion par ETU fait appel à une paire d'ions (Ln^{3+}). Les lanthanides ont en effet des propriétés particulières qui sont nécessaires à l'ETU : tout d'abord, les électrons de la couche électronique 4f, ceux impliqués dans l'UC, sont protégés par les couches externes 5s et 5p remplies. De ce fait, la couche électronique 4f n'est pas affectée par l'environnement chimique.⁷² Les bandes d'émission caractéristiques des différents Ln^{3+} sont alors fines (Figure 1.13).

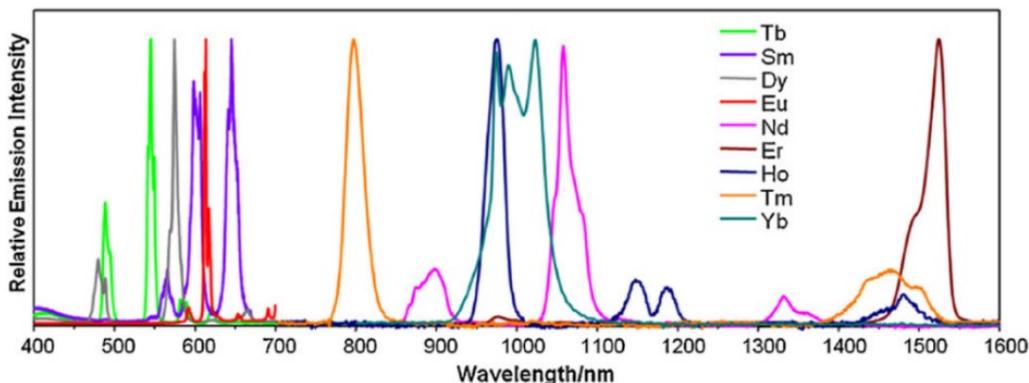


Figure 1.13. Spectres d'émission normalisés de complexes de lanthanides en solution, illustrant le large domaine d'émission des lanthanides et la finesse des bandes d'émission.⁷³

Ensuite, bien que les transitions 4f-4f soient théoriquement interdites par les règles de sélection électrique dipolaires, il y a, en pratique, une relaxation de ces règles de sélection (par exemple du fait de l'interaction avec les ligands ou d'un abaissement de la symétrie).^{66,74,75} La faible probabilité de transition 4f-4f permet aux états excités d'avoir une durée de vie assez longue, jusqu'à 100 ms, favorisant ainsi l'UC. La plupart des Ln^{3+} ont de nombreux niveaux d'énergie 4f (Figure 1.14). Il peut donc être attendu que les différents Ln^{3+} puissent générer de l'UC. Cependant, afin que l'UC soit importante, il est nécessaire que la structure des niveaux électroniques du Ln^{3+} considéré soit en forme d'échelle, c'est-à-dire qu'il y ait une succession de niveaux avec des écarts d'énergies proches pour faciliter l'absorption successive de photons d'énergie similaire.^{66,67,71}

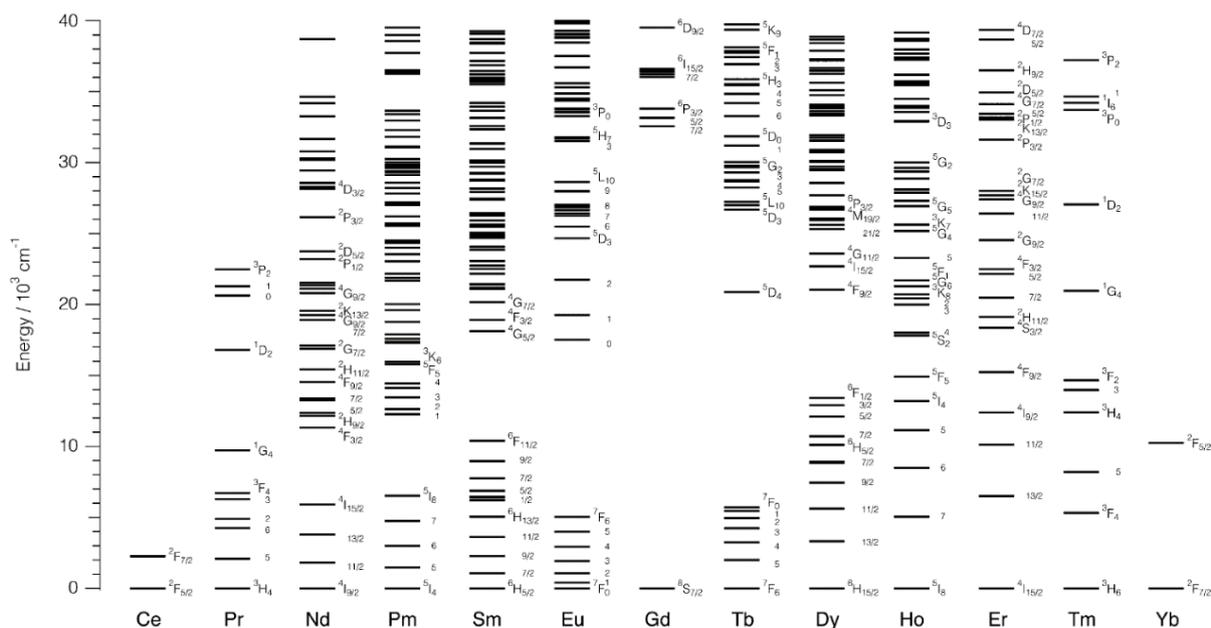


Figure 1.14. Diagramme d'énergie des différents lanthanides.⁷⁶

Ce n'est, par exemple, pas le cas pour Eu^{3+} , Gd^{3+} et Tb^{3+} pour lesquels un large écart entre deux niveaux successifs est observé (et, à l'évidence ce n'est pas non plus le cas pour Ce^{3+} et Yb^{3+}). D'autres lanthanides ne peuvent pas être utilisés en upconversion pour d'autres raisons : pas d'isotope stable concernant Pm^{3+} ou bien une relaxation non radiative trop rapide dans le cas de Pr^{3+} , Sm^{3+} , et Dy^{3+} . Reste Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} et Tm^{3+} . Parmi ces quatre lanthanides, ceux les plus couramment utilisés sont Ho^{3+} , Er^{3+} et Tm^{3+} .

La seule incorporation de Ho^{3+} , Er^{3+} et Tm^{3+} a cependant montré une certaine limite. En effet, l'UC est affectée par la distance entre deux ions voisins ainsi que par la section efficace d'absorption. En particulier, la concentration en Er^{3+} ne dépasse généralement pas 3% (et 0,5% pour Tm^{3+}), dans le but d'éviter les phénomènes de relaxation non-radiative qui conduisent à une désactivation de l'UC. À ces faibles concentrations, la luminescence est alors restreinte, affaiblissant les performances des UCNPs mono-dopées.^{71,77}

Parmi les différents Ln^{3+} , Yb^{3+} présente la particularité de ne posséder qu'un seul état (il ne peut donc pas émettre de lumière de haute énergie). Par contre, à sa bande d'absorption ($\sim 980 \text{ nm}$), sa section efficace d'absorption est généralement supérieure d'un ordre de magnitude par rapport aux autres Ln^{3+} .^{66,67,71} C'est pourquoi, son incorporation en grande quantité (généralement à hauteur de 20%) en tant que co-dopant dans les UCNPs qui a permis d'améliorer la luminescence d'UC. En effet, le co-dopage au sein des UCNPs de l'un des activateurs avec Yb^{3+} conduit à l'augmentation de l'efficacité du mécanisme ETU. Yb^{3+} est alors un sensibilisateur, « une antenne » dont le rôle est de collecter les photons incidents proches IR et de les transférer à l'autre lanthanide, (dénommé activateur) qui est responsable de les convertir en un photon de plus haute énergie.

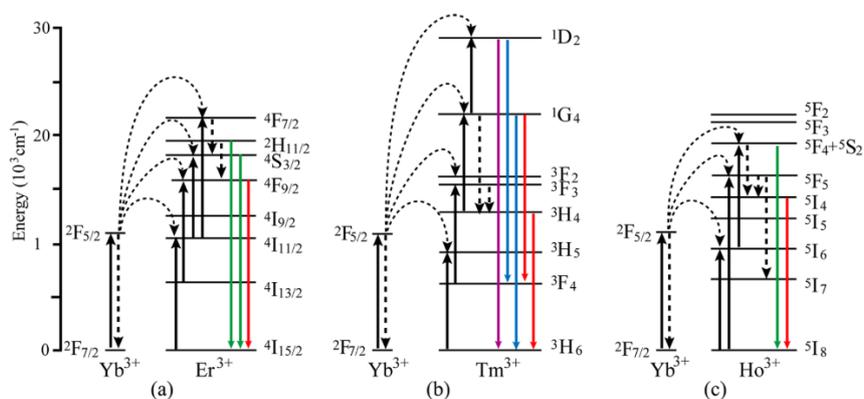


Figure 1.15. Mécanisme d'upconversion au sein des UCNPs co-dopées par (a) Yb^{3+} et Er^{3+} , (b) Yb^{3+} et Tm^{3+} ainsi que (c) Yb^{3+} et Ho^{3+} .⁷⁸

En outre, le couple sensibilisateur-activateur est d'autant plus performant que l'énergie de transition, entre l'état excité $^2F_{5/2}$ et le niveau fondamental $^2F_{7/2}$ de Yb^{3+} , correspond à l'énergie de plusieurs transitions électroniques au sein des différents activateurs mentionnés (Figure 1.15).^{66,67,71,77} Ainsi, le transfert d'énergie de Yb^{3+} vers Ho^{3+} , Er^{3+} ou Tm^{3+} s'en retrouve facilité.

Chacun des trois activateurs susmentionnés possède différentes plages d'émission allant de l'UV au proche IR. Cependant, quand ils sont incorporés dans de particules nanométriques, ces activateurs n'émettent pas tous dans une gamme spectrale aussi large (Tableau 1.5) et seul Tm^{3+} possède des bandes d'émission intenses du proche IR à l'UV (le rayonnement émis dans l'UV correspondant à une upconversion à 4 ou 5 photons). Le choix de l'activateur s'avère donc crucial dans la modulation des bandes d'émission (Figure 1.16) et Tm^{3+} est l'activateur le plus approprié pour activer les photocatalyseurs tels que TiO_2 et ZnO nécessitant un rayonnement UV. Dès lors, le couple Yb^{3+} - Tm^{3+} est le plus couramment utilisé pour une luminescence des UCNPs dans l'UV mais la combinaison Yb^{3+} - Tm^{3+} - Gd^{3+} permet également une luminescence intense dans l'UV.⁷⁹⁻⁸¹

Tableau 1.5. Émissions exhibées par Ho^{3+} , Er^{3+} et Tm^{3+} ainsi que les différentes transitions associées.⁸²

Activators	Major emissions (nm)	Energy transitions
Ho^{3+}	542, 645, 658	$^5S_2 \rightarrow ^5I_8$, $^5F_5 \rightarrow ^5I_8$
Er^{3+}	411, 523, 542, 656	$^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$
Tm^{3+}	294, 345, 368, 450, 475, 650, 700, 800	$^1I_6 \rightarrow ^3H_6$, $^1I_6 \rightarrow ^3F_4$, $^1D_2 \rightarrow ^3H_6$, $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$, $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$, $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$, $^3F_3 \rightarrow ^3H_6$, $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$

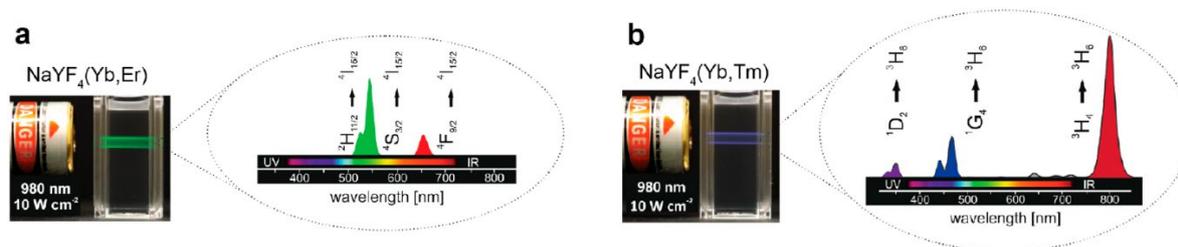


Figure 1.16. Suspensions colloïdales de (a) $NaYF_4:Yb^{3+},Er^{3+}$ ainsi que (b) $NaYF_4:Yb^{3+},Tm^{3+}$ dans le cyclohexane et leurs spectres de luminescence sous excitation à 980 nm.⁷⁰

1.3.3. Matrice hôte

La matrice hôte, accueillant les dopants Ln^{3+} , a également un rôle prépondérant dans l'efficacité de l'UC. Plusieurs propriétés sont requises : la plus évidente d'entre-elles est une

transparence au domaine de longueurs d'onde concerné par l'UC, de la longueur d'onde d'excitation aux différentes bandes d'émission ; viennent ensuite : l'énergie de phonons, la stabilité chimique ainsi que la structure cristalline du matériau considéré.

L'énergie de phonons correspond à l'énergie de vibrations représentative de l'oscillation collective des atomes dans une structure cristalline. Généralement, plus cette énergie est élevée, plus les pertes d'énergie par relaxation non-radiative se produisent. Cela conduit à une réduction de la durée de vie des niveaux métastables et à la désactivation de l'UC.⁸³⁻⁸⁵ Dès lors, l'énergie de phonons de la matrice hôte doit être faible ($< 500 \text{ cm}^{-1}$). Parmi les matériaux utilisés en tant que matrice hôte, les fluorures, chlorures, iodures et bromures ont une faible énergie de phonons (Tableau 1.6). Cependant, la stabilité chimique des chlorures, iodures et bromures est également faible, ce qui limite leur application en tant que matrice hôte. Les fluorures présentent, quant à eux, une énergie de phonons légèrement supérieure ($\sim 355 \text{ cm}^{-1}$) à celle des autres halogénures ($< 300 \text{ cm}^{-1}$) mais offrent un bon compromis en raison de leur forte stabilité chimique. Ainsi, les fluorures sont des matrices hôtes de choix.^{71,77}

Tableau 1.6. Énergies de phonons de différents matériaux.⁶⁸

Host matrix	Phonon energy (cm^{-1})	Host matrix	Phonon energy (cm^{-1})
Fluorides	~ 355	Silicates	~ 1000
Chlorides	~ 260	Borates	~ 1100
Iodides	~ 144	Phosphates	~ 1300
Bromides	~ 172	Bismuthates	~ 1192
Oxides	~ 600		

Il en existe un grand nombre : NaYF_4 ,^{80,86-88} NaGdF_4 ,⁸⁹⁻⁹² LiYF_4 ,^{79,93-95} NaLuF_4 ,^{81,96,97} etc.⁶⁷ et certaines matrices possèdent plusieurs types de structure cristalline. Par exemple, NaYF_4 , l'une des matrices les plus efficace pour maximiser l'UC, a une structure soit cubique ($\alpha\text{-NaYF}_4$) soit hexagonale ($\beta\text{-NaYF}_4$). La structure la plus utilisée est la structure hexagonale car elle conduit à une luminescence jusqu'à dix fois plus élevée que la structure cubique du fait de sa symétrie plus faible (relaxation de la règle de Laporte).^{71,86,98,99}

La composition chimique de la matrice joue également un rôle. En dopant les UCNPs par Li^+ , il a été observé que leur luminescence s'amplifie. Les Li^+ ont un rayon ionique très inférieur aux cations présents dans les UCNPs. Ils s'insèrent donc facilement dans les sites interstitiels ou en substitution des autres cations. En conséquence, le champ cristallin autour

des Ln^{3+} est davantage altéré et conduit à l'amélioration de la luminescence des UCNPs.^{67,100-103} Mahalingam et al. ont rapporté l'utilisation de LiYF_4 de structure tétragonale comme matrice hôte.⁹³ Contrairement aux matrices fluorées à base de sodium qui ne conduisent qu'à une faible émission dans l'UV avec le couple $\text{Yb}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$, l'utilisation de la matrice LiYF_4 , tétragonale,^{104,105} permet d'atteindre une intense émission UV, supérieure aux émissions dans le visible et le proche IR (Figure 1.17).

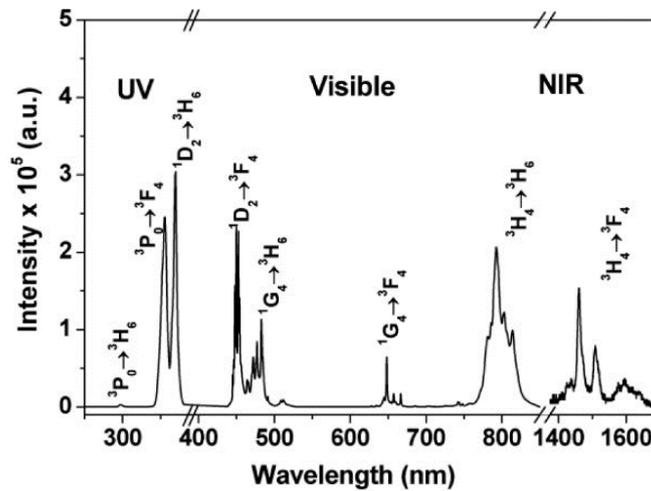


Figure 1.17. Spectre d'émission des $\text{LiYF}_4:\text{Yb}^{3+}$ (25%), Tm^{3+} (0,5%) dispersées dans le toluène, sous excitation à 980 nm.⁹³

1.3.4. Facteurs influençant la luminescence d'upconversion

La luminescence d'UC des UCNPs ne dépend pas seulement du choix des dopants Ln^{3+} et de la matrice hôte. Divers facteurs tels que la puissance d'excitation, la concentration en dopants, la taille des nanoparticules ainsi que le milieu dans lequel elles sont dispersées sont autant de variables qui peuvent influencer la luminescence d'UC des UCNPs.

La luminescence d'UC est dépendante de la puissance d'excitation (Éq. 1.14).¹⁰⁶ En effet, son intensité I_{UC} est proportionnelle à P^n , où P est la puissance d'excitation et n le nombre de photons nécessaire pour générer la luminescence, K étant un coefficient relatif au matériau.

$$I_{UC} = KP^n \quad \text{Éq. 1.14}$$

Cette équation montre qu'en augmentant la puissance d'excitation, l'intensité de la luminescence d'upconversion augmente non-linéairement. Mais il existe plusieurs domaines

d'excitation. Le premier est le régime sous-saturé (densité de puissance de quelques W/cm^2), le second est le régime semi-saturé (densité de puissance entre une dizaine de W/cm^2 à quelques centaines de W/cm^2) et le dernier est celui saturé (au-delà de quelques centaines de W/cm^2). En régime saturé, les intensités d'émission des UCNPs ne s'amplifient plus de manière exponentielle mais plutôt de manière linéaire.⁸⁸

Afin de favoriser une luminescence intense, la concentration en dopants doit également être optimisée afin d'éviter les phénomènes de relaxation non-radiative. Yin et al. ont montré que la luminescence de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ dans l'UV et le visible (rapportée à la luminescence dans le proche IR) s'intensifie lorsque la concentration en Yb^{3+} augmente jusqu'à 40% (Figure 1.18a).⁸⁷ Augmenter la concentration en sensibilisateurs permet donc de rendre plus probable les luminescences associées à l'adsorption d'un nombre élevé de photons en augmentant la probabilité qu'un activateur absorbe 3 voire 4 photons.

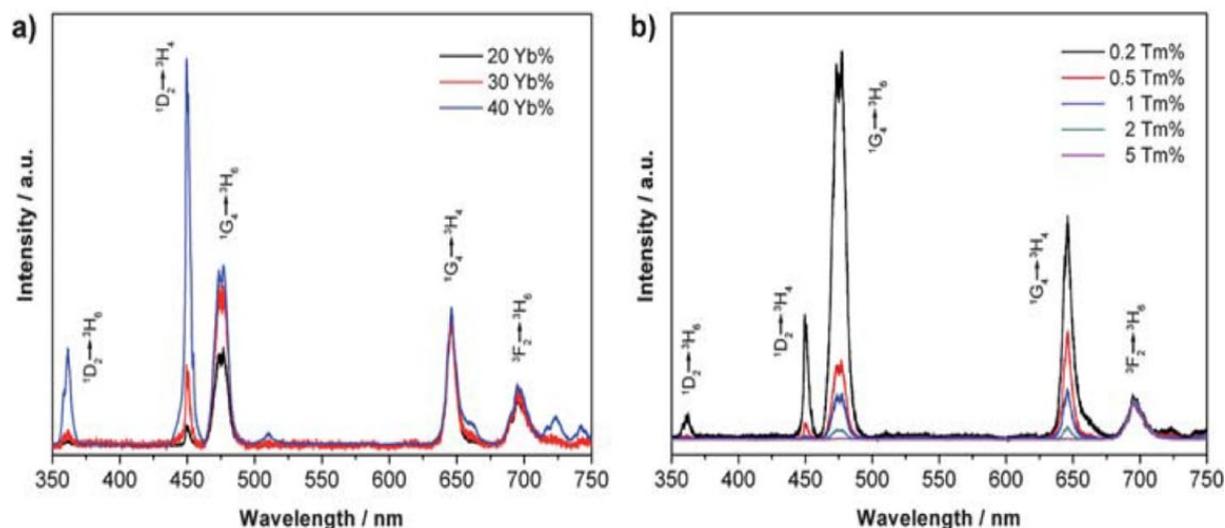


Figure 1.18. Spectres d'émission de (a) $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$ (20-40%), Tm^{3+} (0,5%), (b) $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$ (20%), Tm^{3+} (0,2-5%), sous excitation à 980 nm. Spectres normalisés (a) sur la bande d'émission à ~ 650 nm et (b) sur la bande à ~ 695 nm.⁸⁷

En revanche, les intensités relatives des différentes bandes d'émission (rapportées à l'émission à 700 nm) s'atténuent considérablement lorsque la concentration en Tm^{3+} augmente de 0,2% à 5% (Figure 1.18b). Cela s'explique par une diminution des distances entre les activateurs Tm^{3+} quand on augmente leur concentration, conduisant à la réduction de la durée de vie des états métastables et à une forte probabilité de transfert d'énergie entre activateurs. Ce phénomène tend à désactiver la luminescence des UCNPs nécessitant un nombre de photons supérieur. Il a par ailleurs été constaté que lorsque la concentration en dopants est élevée, la migration

d'énergie vers les défauts de surface des nanoparticules est principalement responsable de la désactivation de l'UC.^{107,108} Dans le cas de $\text{LiYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$, les concentrations optimales en Yb^{3+} et Tm^{3+} pour générer intensément de l'UV sont respectivement de 25% et 0,24% (Figure 1.19).^{93,95}

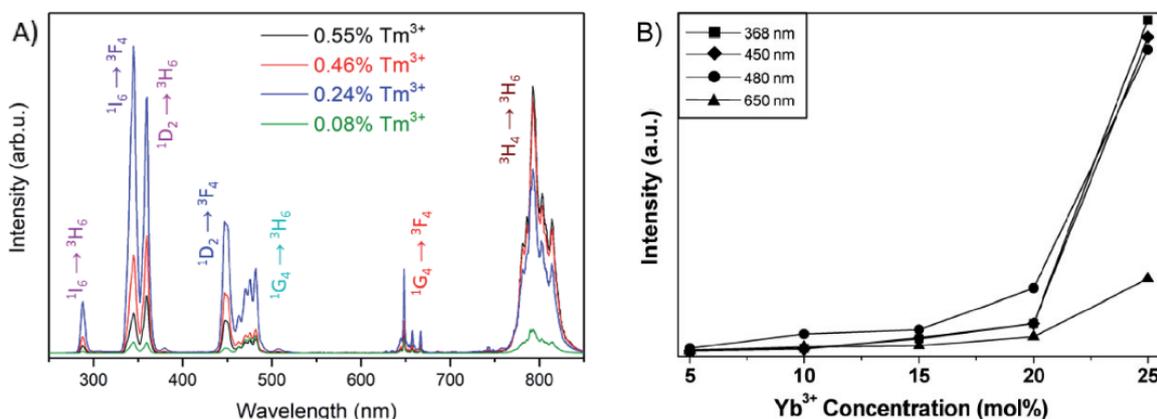


Figure 1.19. (A) Spectres d'émission de $\text{LiYF}_4:\text{Yb}^{3+}(25\%),\text{Tm}^{3+}$ en fonction du pourcentage en Tm^{3+} , nanoparticules dispersées dans le toluène, excitées à 976 nm;⁹⁵ (B) intensité d'émission de $\text{LiYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}(0,5\%)$ en fonction du pourcentage en Yb^{3+} , nanoparticules dispersées dans le toluène et excitées à 980 nm.⁹³

Il est connu que le rendement d'UC des UCNPs est généralement inférieur à celui de leurs homologues de taille micrométrique.⁷⁰ Kaiser et al. ont rapporté que le rendement d'UC des nanoparticules de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ d'une taille de 25 nm est de 0,6% alors qu'il est de 10,5% pour des particules de 3 μm .⁸⁸ La luminescence d'UC des UCNPs est donc dépendante de la taille des nanoparticules. Shan et al. ont remarqué qu'en augmentant la taille des $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ de 37,7 nm à 143,3 nm, la luminescence croît proportionnellement (Figure 1.20).¹⁰⁹

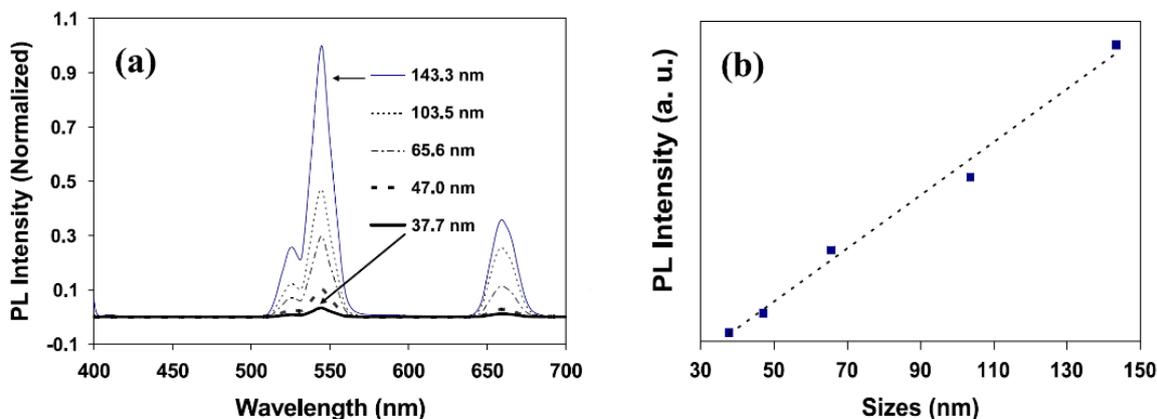


Figure 1.20. Spectres d'émission normalisés de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ de différentes tailles sous excitation à 980 nm (a) et variation de la luminescence des nanoparticules en fonction de la taille (b).¹⁰⁹

De même, Xue et al. ont observé qu'avec un accroissement de la taille des nanoparticules de $\text{LiYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ de 16 nm à 2 μm , l'intensité relative des émissions bleues s'élève tandis que celle des émissions rouges se réduit. L'origine de cet effet de la taille des particules est que le rapport surface/volume augmente quand la taille des particules diminue. Cela conduit en particulier à l'augmentation du nombre de ligands oléate adsorbés. Les liaisons $-\text{CH}$ de ces ligands possèdent une haute énergie de vibrations ($\sim 2900 \text{ cm}^{-1}$), induisant une relaxation non-radiative des états excités.⁹⁴ La variation de la luminescence des UCNPs en fonction de leur taille est donc dû à une désactivation de surface.

Wang et al. ont également remarqué que l'intensité relative des bandes d'émission s'atténue avec la taille de $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ (Figure 1.21).⁹² Pour savoir si la désactivation de la luminescence est due à un phénomène de surface, ils ont enrobé les nanoparticules d'une couche épitaxiale de NaGdF_4 de 2,5 nm (couche exempte de deux dopants). La Figure 1.21 montre que les spectres des différentes nanoparticules enrobées sont identiques, indépendamment de la taille des nanoparticules, ce qui permet de confirmer que la décroissance de la luminescence d'UC quand la taille des nanoparticules se réduit est bien liée à une désactivation de surface. Pour pallier ce problème, la formation d'UCNPs cœur/coquille, avec, par exemple, un cœur NaYF_4 bi-dopé et une coquille composée d'une couche épitaxiale de NaYF_4 exempte de tout dopant ou avec seulement le sensibilisateur s'avère donc avantageuse.¹¹⁰⁻¹¹²

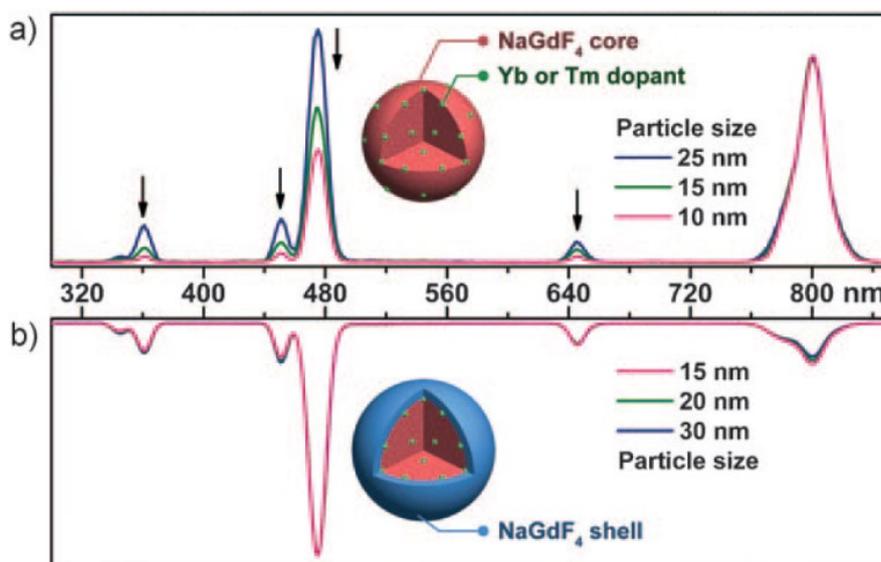


Figure 1.21. Spectres d'émission de $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ de 10 à 25 nm (a) et des mêmes nanoparticules enrobées d'une couche de NaGdF_4 de 2,5 nm d'épaisseur (b), dispersés dans le cyclohexane et sous excitation à 980 nm. Les spectres sont normalisés (a) sur la bande à 800 nm et (b) sur la bande à 480 nm.⁹²

Par ailleurs, Wang et al. ont montré que la luminescence de $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ est sensible à l'eau, un milieu couramment utilisé dans les applications des UCNPs. D'autres groupes de recherche ont également étudié l'effet d'un milieu aqueux ou autre sur les UCNPs.¹¹³⁻¹¹⁶ Arppe et al. ont montré que la désactivation de la luminescence d'UC des UCNPs dans un milieu aqueux est due aux vibrations des liaisons -OH de l'eau. Ces vibrations de haute énergie ($3300\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$) induisent une relaxation plus importante de phonons au sein des UCNPs. Ainsi, les états de transition excités voient leur temps de demi-vie réduit, ce qui conduit à la diminution de la probabilité de convertir l'énergie de plusieurs photons en un photon de plus haute énergie.^{92,109,113}

1.3.5. Voies de synthèse

Plusieurs voies de synthèse ont été développées pour la production d'UCNPs. Les trois principales méthodes sont : la synthèse par co-précipitation, la voie hydro-/solvothermale et la synthèse par décomposition thermique.^{67,69,71}

La synthèse par co-précipitation est, semble-t-il, la méthode la plus simple pour obtenir des UCNPs. En effet, contrairement aux méthodes de synthèse suivantes, elle ne nécessite que des conditions réactionnelles douces, la mise en œuvre est simple (pas besoin d'équipement particulier, il suffit d'introduire rapidement dans une solution aqueuse de NaF les sels d'EDTA des différents lanthanides $-\text{Y}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$) et les temps de réaction sont raisonnables. Ainsi, la synthèse par co-précipitation est la méthode la plus à même d'être utilisée à l'échelle industrielle. Cependant, les UCNPs synthétisées par cette voie sont imparfaitement cristallisées et ont tendance à avoir une plus faible luminescence que celles obtenues par voie hydrothermale ou par décomposition thermique. Les produits obtenus sont souvent calcinés pour réduire ces défauts et augmenter la cristallinité. Par conséquent, les nanoparticules sont relativement agglomérées.

La deuxième voie de synthèse possible est la voie hydro-/solvothermale qui conduit à la formation de nanoparticules hydrophiles ou hydrophobes selon les surfactants et solvants choisis. Le solvant est chauffé, dans un autoclave au-dessus de son point d'ébullition (pression autogène), ce qui permet d'augmenter la solubilité des réactifs et d'accélérer les réactions. Cette méthode conduit à la formation de nanoparticules de morphologies variées, hautement cristallines et homogènes et à des températures modérées.

La méthode de synthèse la plus communément utilisée reste cependant la décomposition thermique car les UCNPs synthétisées par ce procédé sont de grande pureté avec une haute cristallinité et monodisperses. La grande monodispersité des nanoparticules trouve son origine dans leur mécanisme de formation. Avec cette méthode, les UCNPs sont formées à partir de la décomposition de précurseurs organiques, des sels de trifluoroacétate, dans un milieu chauffé à haute température (~ 300 °C, solvant : octadécène). Cette décomposition, rapide, permet de former un nombre élevé de nucléis en un temps très court, menant à la séparation des étapes de nucléation et de croissance. La synthèse des UCNPs par décomposition thermique, en plus d'être assez complexe (nécessité de synthétiser les sels de trifluoroacétate, synthèse en plusieurs étapes), requiert une maîtrise rigoureuse des différentes conditions expérimentales (addition contrôlée de précurseurs, atmosphère inerte, température de réaction et temps de réaction), pour produire des UCNPs de haute qualité optique.

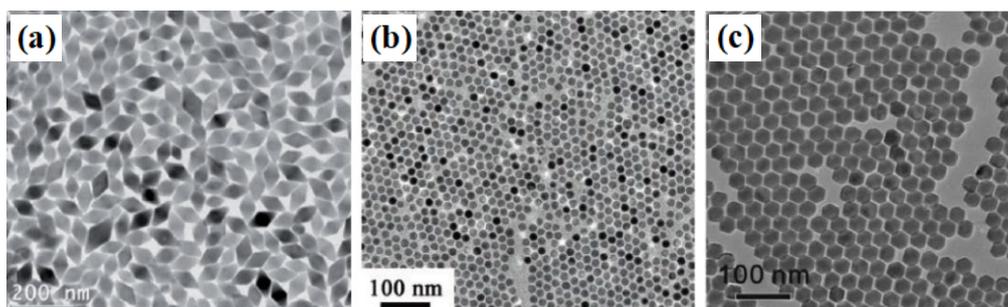


Figure 1.22. Images MET d'UCNPs synthétisées par décomposition thermique : (a) LiYF_4 ,⁹⁵ (b) NaYF_4 ¹¹⁷ et (c) NaGdF_4 .¹¹⁸

Hormis la formation de sous-produits fluorés toxiques, l'inconvénient de cette méthode est que les nanoparticules obtenues sont hydrophobes car recouvertes d'oléate ; l'acide oléique étant utilisé pendant la synthèse comme agent stabilisant pour empêcher l'aggrégation des UCNPs. Pour les applications dans un milieu aqueux, une modification ultérieure de leur surface est alors nécessaire pour les rendre hydrophile.

Partie 4

Hydrophilisation de nanoparticules hydrophobes

Principalement utilisées pour des applications biomédicales, la surface des UCNPs obtenues par décomposition thermique doit être rendue hydrophile afin que les nanoparticules ne s'agrègent pas dans l'eau. Il existe dans la littérature plusieurs stratégies pour rendre ces UCNPs hydrophiles. De la simple élimination de l'oléate adsorbé à un enrobage de silice, en passant par l'échange de ligands, chaque stratégie présente un intérêt singulier.¹¹⁹

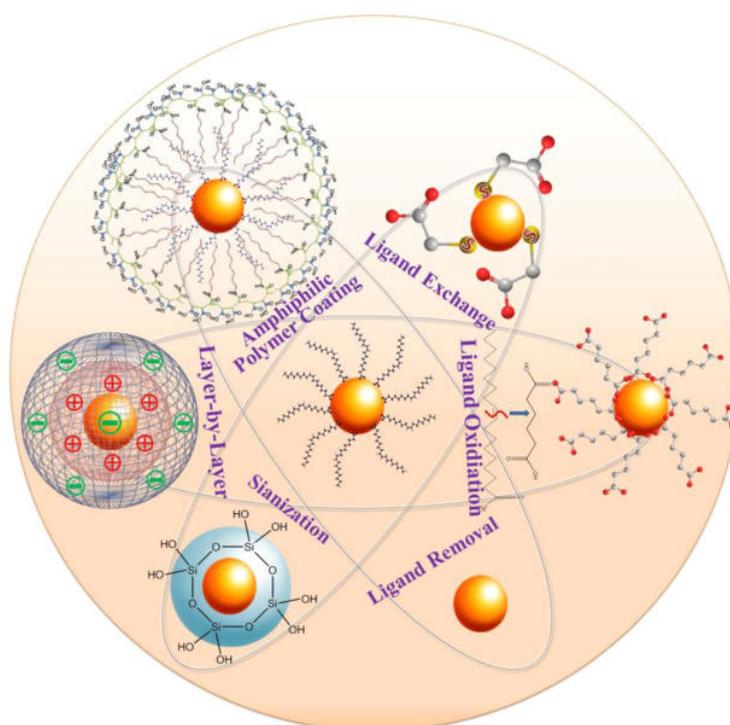


Figure 1.23. Illustration schématique des stratégies d'échange de ligands.¹¹⁹

1.4.1. Hydrophilisation par échange de ligands

La première stratégie présentée consiste à échanger le ligand oléate présent à la surface des nanoparticules par l'introduction de protons (Figure 1.24). Les UCNPs recouvertes d'oléate sont dispersées (par ultrasons) dans une solution aqueuse acide ajustée à pH 4.^{120,121}

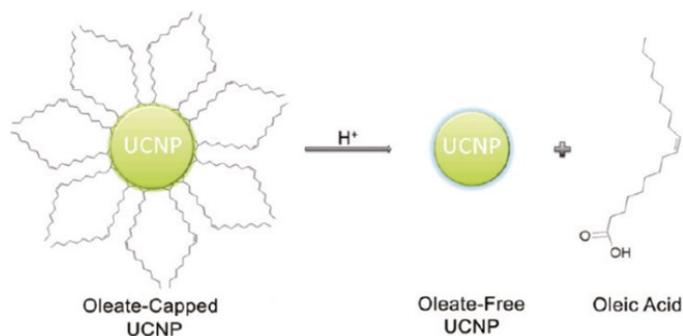
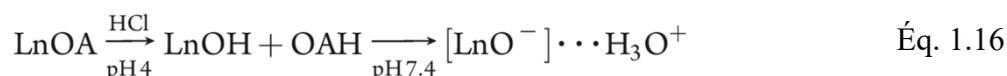
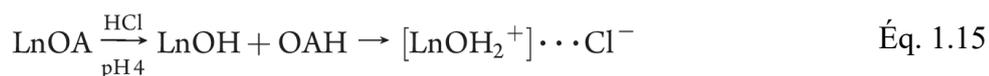


Figure 1.24. Schéma illustrant l'élimination de l'oléate présente à la surface des UCNPs.¹²⁰

À ce pH, l'oléate se protone pour former de l'acide oléique qui est libéré en solution (et sera finalement éliminé par extraction à l'éther). La stabilité des UCNPs « nues » en milieu aqueux est alors dépendante du pH, en raison des équilibres de protonation/déprotonation des hydroxyles de surface (Éq. 1.15 et Éq. 1.16).



Il est également possible d'utiliser, au lieu d'un acide, le tétrafluoroborate de nitrosyle.^{122,123} Les UCNPs sont alors dispersibles dans divers solvants polaires (N,N-diméthylformamide, acétonitrile, diméthylsulfoxyde) dont l'eau. Cette méthode permet de conserver les UCNPs dans un milieu polaire durant des années, sans aggrégation. Après l'élimination de l'oléate, l'ajout subséquent d'un ligand hydrophile est possible et reviendrait à un échange de ligands en deux étapes.^{122–124}

Une autre option est de directement échanger l'oléate par un autre ligand, hydrophile ou amphiphile. L'avantage de cette méthode se trouve dans la diversité des ligands existants, offrant la possibilité d'introduire de nouvelles fonctionnalités à la surface des UCNPs.¹²⁵ Parmi la variété de ligands répertoriés, le citrate^{124,126–129} est parfois utilisé. Cependant, pour que l'échange de ligands ait lieu efficacement et quantitativement, le ligand remplaçant doit avoir une meilleure interaction avec la surface des UCNPs que l'oléate. Ce dernier, à travers la coordination avec Ln^{3+} de ses deux liaisons C-O interagit fortement avec la surface des UCNPs (Figure 1.25).

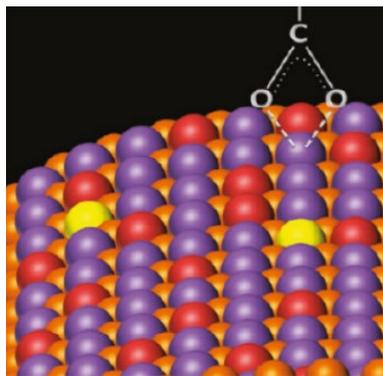


Figure 1.25. Représentation de la surface d'un UCNP et de la coordination d'un oléate avec un Ln^{3+} .¹²⁰

L'oléate est donc un ligand assez difficile à remplacer, conduisant à des temps d'échange relativement longs (~ plusieurs heures), qu'il est possible de réduire en chauffant le milieu. Malgré cela, l'échange de ligands n'est souvent que partiellement réalisé, l'oléate restant parfois en partie adsorbé à la surface des UCNPs.

Les polymères que sont l'acide polyacrylique (PAA),^{89,124,126,130} le polyéthylène glycol (PEG),^{124,126,131,132} le polyéthylèneimine (PEI)¹²⁴ et le polyvinylpyrrolidone (PVP)^{124,133} sont couramment employés. Ce sont des ligands multidentates, peu toxiques pour des applications biomédicales, apportant une stabilité à la fois électrostatique et stérique aux UCNPs.

1.4.2. Hydrophilisation par recouvrement

Les UCNPs sont parfois transférées d'un milieu organique à un milieu aqueux par l'utilisation d'un surfactant : le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB). Cet ammonium quaternaire possède une longue chaîne carbonée hydrophobe qui interagit avec l'oléate, pendant que la charge positive de l'ammonium assure la stabilité dans l'eau des UCNPs. Cette méthode est intéressante car elle permet de réaliser un transfert de phase des UCNPs, suivi d'un enrobage mésoporeux de silice.¹³⁴⁻¹³⁸

1.4.3. Hydrophilisation par enrobage de silice

L'enrobage de silice est une autre voie qui permet de rendre hydrophile la surface d'UCNPs hydrophobes. Cette voie est fréquemment utilisée parce que la silice est un matériau possédant plusieurs propriétés intéressantes. Tout d'abord, elle est optiquement transparente¹³⁹

et n'interfère pas avec les champs magnétiques, ce qui confère l'avantage de ne pas altérer les propriétés optiques ou magnétiques du cœur enrobé. Ensuite, elle est relativement stable et inerte d'un point de vue chimique et thermique.¹⁴⁰ La présence d'une coquille de silice permet également d'augmenter la stabilité colloïdale des nanoparticules, notamment dans l'eau (et les milieux biologiques), à travers la forte charge de surface négative à des pH neutres ou basiques en raison du point de charge nulle (PCN) faible (pH ~ 2) de la silice.¹⁴¹ En plus de la protection électrostatique, la coquille de silice isole les cœurs du milieu environnant lorsque la coquille est dense.

Considérée comme un matériau biocompatible et non-toxique, la silice présente l'avantage d'être abondante et peu chère. La chimie de la silice appliquée à l'enrobage de nanoparticules a donc été fortement étudiée et il existe aujourd'hui de nombreuses stratégies non seulement pour produire une coquille de silice mais aussi pour modifier sa chimie de surface et introduire diverses fonctions chimiques (e.g. -NH₂, -COOH, -SH) par silanisation.¹⁴²⁻¹⁴⁴ Cette coquille de silice peut être, selon la voie de synthèse, dense ou poreuse (Figure 1.26), et avoir une épaisseur ajustable de quelques nm à plusieurs centaines de nm.

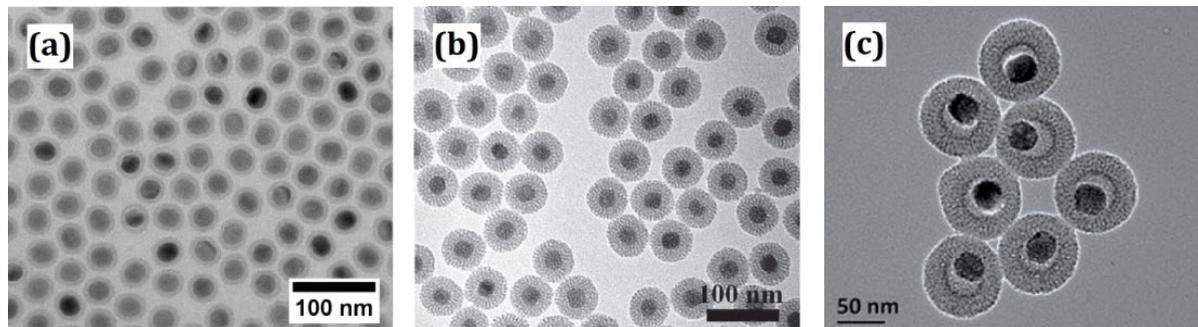


Figure 1.26. Images MET d'UCNPs enrobées d'une couche de silice : (a) dense,¹⁴⁵ (b) mésoporeuse,¹⁴⁶ (c) coquille creuse mésoporeuse.¹⁴⁷

Dans le cas des particules d'upconversion, la coquille de silice permet également de préserver leurs propriétés luminescentes. En effet, lorsque la couche de silice est dense et fine (8 nm d'épaisseur), Fujii et al. ont remarqué que la luminescence d'UC de Y₂O₃:Er³⁺,Yb³⁺-PVP@SiO₂ dispersés dans l'eau n'est que faiblement inférieure à celle de Y₂O₃:Er³⁺,Yb³⁺-PVP (Figure 1.27) et nettement supérieure à celle des UCNP non protégées par le PVP.¹⁴⁸ Ainsi, il est relevé que la présence d'une couche de silice permet de limiter les phénomènes de désactivation de surface dus à l'eau.

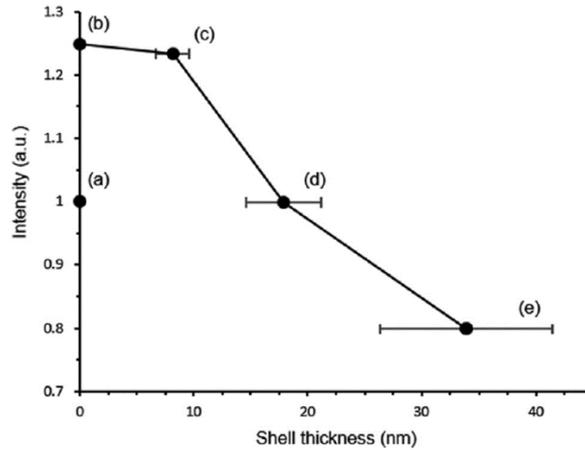


Figure 1.27. Intensité d'émission en fonction de l'épaisseur de la couche de silice.¹⁴⁸ (a) $Y_2O_3:Er^{3+},Yb^{3+}$ dans l'eau, (b) $Y_2O_3:Er^{3+},Yb^{3+}$ -PVP, (c-e) $Y_2O_3:Er^{3+},Yb^{3+}$ -PVP@SiO₂.

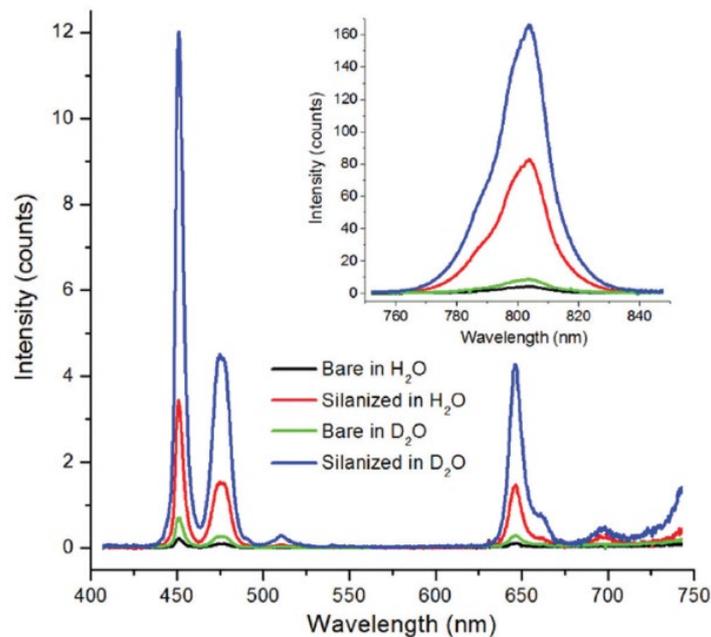


Figure 1.28. Spectres de photoluminescence de $NaYF_4:Yb^{3+},Tm^{3+}$ nues ou recouvertes de silice, dispersées dans l'eau ou l'eau lourde.¹¹³

Arppe et al. ont, de leur côté, montré que l'émission de lumière de leurs nanoparticules, $NaYF_4:Yb^{3+},Tm^{3+}$, enrobées d'une fine couche de silice (7 à 10 nm d'épaisseur) dans l'eau, est plus importante que celle des mêmes nanoparticules mais « nues » (Figure 1.28).¹¹³ Dans cet exemple, la présence d'une couche de silice semble donc être bénéfique à la luminescence d'UC des UCNP.

Pour toutes ces raisons, de nombreuses méthodes d'enrobage des UCNP par de la silice ont été développées. Avant d'introduire ces méthodes, le mécanisme de formation de la silice est détaillé.

1.4.3.a. Mécanisme de formation

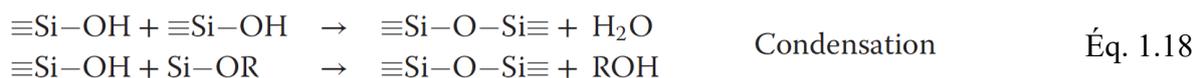
Généralement, la formation de la silice a lieu par voie sol-gel, un procédé en milieu liquide conduisant à la réalisation d'oxydes métalliques, dans des conditions dites douces (faibles température et pression). À travers ce procédé, le contrôle des paramètres de synthèse conduit à la formation d'une grande variété de matériaux inorganiques ou hybrides organiques-inorganiques, avec une bonne homogénéité.

Le procédé sol-gel requiert l'utilisation de précurseurs moléculaires pour la synthèse des matériaux désirés. Dans le cas de la silice, les précurseurs largement employés sont les alcoxydes de silicium $\text{Si}(\text{OR})_4$ dont le bien connu orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) de formule $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$. Deux réactions successives permettent la formation de silice en milieu aqueux depuis ces précurseurs : une réaction d'hydrolyse suivie d'une réaction de condensation.¹⁴⁹

Durant la réaction d'hydrolyse de l'alcoxyde de silicium, les silanols $\text{Si}-\text{OH}$ nécessaires à la réaction de condensation sont produits par substitution nucléophile du groupement alcoxyde par un groupement hydroxyle (Éq. 1.17).



Une fois que les silanols sont générés, deux types de réactions de condensation ont lieu. La première nommée oxolation consiste en la condensation entre deux silanols de deux précurseurs hydrolysés. Une liaison siloxane est formée et une molécule d'eau est libérée (Éq. 1.18). La deuxième réaction de condensation est l'alcoxolation, qui a lieu entre un précurseur hydrolysé et un précurseur non hydrolysé. Elle mène à la formation d'une liaison siloxane avec libération d'un alcool.



Les réactions d'hydrolyse et de condensation sont en perpétuelle compétition avec leurs réactions antagonistes au cours du procédé sol-gel. Les cinétiques d'hydrolyse et de condensation sont modulables en jouant sur certains paramètres tels que la nature du précurseur, le pH et l'emploi de catalyseur, le solvant, etc.^{149,150} Parmi ces paramètres, le pH joue un rôle

prépondérant puisque les cinétiques d'hydrolyse et de condensation en dépendent grandement (Figure 1.29).

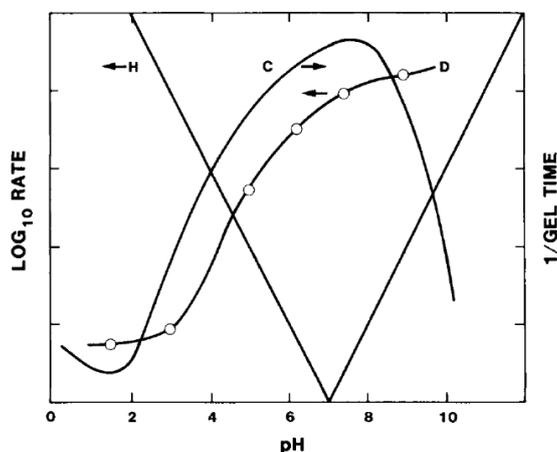


Figure 1.29. Représentation schématique de la cinétique d'hydrolyse (H), de condensation (C) et de dissolution (D) en fonction du pH.¹⁵¹

La cinétique d'hydrolyse est minimale à pH neutre mais croît en acidifiant ou en basifiant le milieu. La réaction d'hydrolyse est donc catalysée en milieu acide ou basique. A contrario, la cinétique de condensation est maximale à pH neutre et diminue en acidifiant ou basifiant le milieu (le ralentissement de la cinétique de condensation à pH élevée est due à la réaction antagoniste de dissolution). Pour des pH inférieurs à 4, une forte hydrolyse due à une catalyse acide prévaut sur la condensation. En revanche pour des pH compris entre 4 et ~ 10, la réaction de condensation prime et la réaction d'hydrolyse est alors l'étape cinétiquement déterminante. C'est pourquoi une catalyse acide ($\text{pH} < 4$) est associée à la prédominance de la réaction d'hydrolyse et une catalyse basique ($\text{pH} > 4$) équivaut à la favorisation de la réaction de condensation, et les particules de silices obtenues à ces deux pH n'auront pas les mêmes caractéristiques. L'hydrolyse-condensation du TEOS en milieu basique de silice à pH basique est privilégiée pour former des coquilles de silice parce qu'elle conduit à des silices plus denses. En outre, la cinétique de dissolution, la réaction inverse de la condensation, est favorisée à pH élevé (Figure 1.29). Elle est une condition importante dans la synthèse de nanoparticules de silice en milieu basique car elle permet l'apport continu de monomères, la formation des configurations stables aux dépens de celles instables et le mûrissement d'Ostwald.¹⁵¹

Les modèles de croissance des nanoparticules de silice sont sujet à débat. Le premier modèle établi est basé sur la théorie de nucléation-croissance introduite par LaMer et Dinegar (Figure 1.30A).^{152,153} Ce modèle implique que la saturation en précurseurs hydrolysés dans le

milieu mène à la formation de nucléis (étape de nucléation). Ces nucléis grossissent par la suite avec la condensation à la surface de précurseurs hydrolysés (étape de croissance). Le deuxième modèle s'appuie sur celui développé par Bogush et Zukoski.^{152,154,155} Il inclut la même étape de nucléation que précédemment mais l'augmentation en taille des nanoparticules durant la phase de croissance résulte de l'agrégation de petites nanoparticules instables (diamètre < 10 nm).

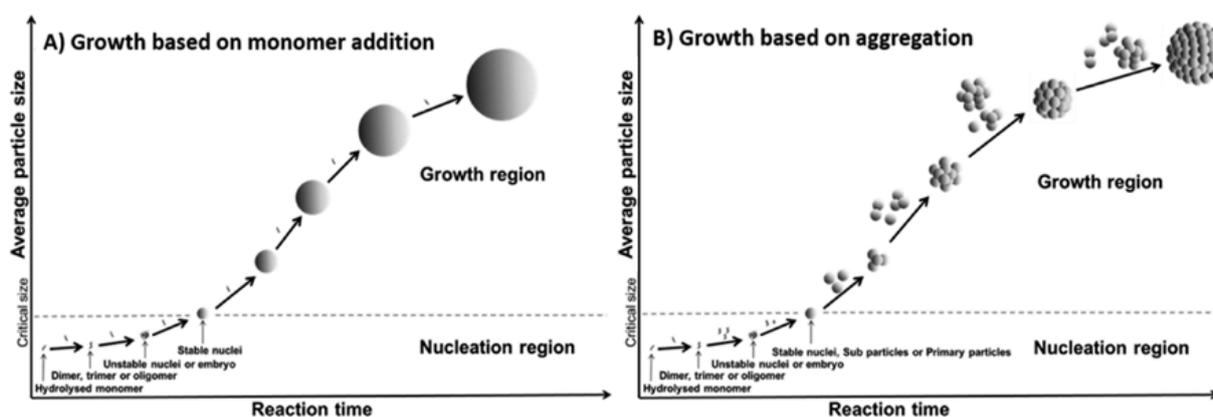


Figure 1.30. Représentation générale du mécanisme de croissance des nanoparticules de silice (A) basé sur l'addition de monomère et (B) sur l'agrégation de nanoparticules primaires.¹⁵²

La surface des nanoparticules est ensuite lissée par la condensation de précurseurs hydrolysés à la surface quand la concentration résiduelle en précurseur de silice dans la solution devient trop faible pour permettre la nucléation. Le modèle basé sur l'agrégation de nanoparticules primaires est celui le plus complet pour décrire la croissance des nanoparticules de silice, car il permet de prédire la taille et la distribution en tailles des nanoparticules formées. Afin d'obtenir des nanoparticules de silice monodisperses, deux méthodes de synthèse sont généralement utilisées : celle dite de Stöber et la microémulsion en phase inverse.

1.4.3.b. Méthode de Stöber

La méthode de Stöber consiste à obtenir des nanoparticules de silice dans un milieu eau/alcool (l'alcool étant nécessaire à la solubilisation de l'alcoxy silane (typiquement le TEOS)) et la formation de la silice est catalysée par l'addition d'une base telle que l'ammoniaque.¹⁵⁶ Les nanoparticules obtenues sont sphériques et monodisperses, avec un diamètre variant de 50 nm à 2 µm.

Dans le cas de l'enrobage de nanoparticules par de la silice, la méthode de Stöber est appropriée aux nanoparticules colloïdales stables dans l'eau ou l'éthanol. Mais dans le cas des

UCNPs, un inconvénient se manifeste : la faible affinité de la silice pour les fluorures. C'est pourquoi, l'utilisation d'une couche d'accroche est nécessaire afin d'orienter la formation de la silice à la surface des nanoparticules à enrober et éviter/limiter celle de nanoparticules de silice seules. Pour cela, le PVP est généralement utilisé comme accroche en raison de sa bonne affinité avec la silice.^{133,148,157,158} La figure ci-dessous montre qu'en utilisant la méthode de Stöber modifiée, les UCNPs sont bien recouverts d'une fine couche de silice (8-10 nm) dense mais la plupart de particules cœur@coquille obtenues englobent plusieurs cœurs d'upconversion.

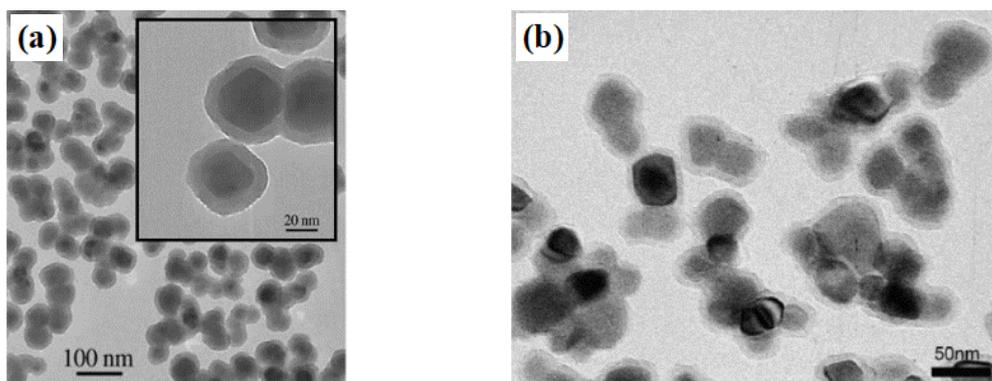


Figure 1.31. Images MET de (a) $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}\text{-PVP@SiO}_2$ avec un cœur de 48 nm et une couche de 10 nm,¹⁵⁷ (b) $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}\text{-PVP@SiO}_2$ avec un cœur de 72 nm et une couche de 8 nm.¹⁴⁸

La méthode de Stöber modifiée avec l'utilisation du CTAB conduit quant à elle à la formation de cœur-coquilles monodisperses avec un seul cœur (Figure 1.32).

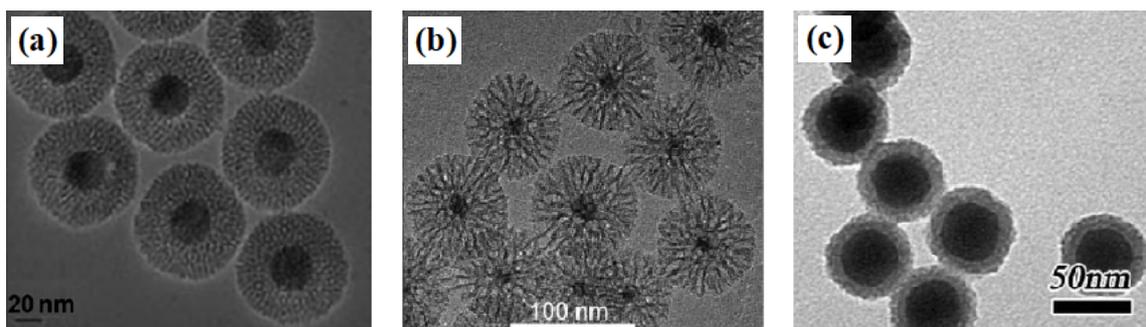


Figure 1.32. Images MET de (a) $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}\text{@mSiO}_2$ avec un cœur de 28 nm et une couche de 30 nm,¹³⁵ (b) $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}\text{@mSiO}_2$ avec un cœur de 12 nm et une couche de 25 nm¹³⁶ et (c) $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}\text{@mSiO}_2$ avec un cœur de 28 nm et une couche de 10 nm.¹³⁷

Cependant, la présence de CTAB dans le milieu n'est intéressante que pour réaliser un enrobage avec une coquille de silice mésoporeuse (@mSiO₂). Par ailleurs, les épaisseurs de couche sont généralement larges (> 10 nm) car il est difficile de former des couches ultrafines homogènes sans agglomération des cœurs (Figure 1.33) et la forte porosité occasionnée par la présence de

CTAB ne permet pas d'isoler le cœur d'upconversion de la solution et donc de limiter les phénomènes de désactivation de surface par interaction avec les molécules d'eau.

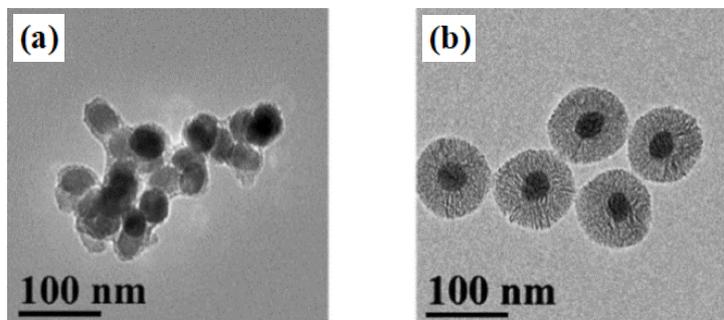


Figure 1.33. Images MET de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}@\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Nd}^{3+}@m\text{SiO}_2$ avec un cœur d'upconversion de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}@\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Nd}^{3+}$ ayant un diamètre de 32 nm et une couche de silice (a) inhomogène de 5 nm ou (b) de 30 nm.¹⁵⁹

En revanche, l'emploi de la microémulsion en phase inverse donne le moyen de former une couche de silice homogène, dense et ultrafine (< 10 nm).

1.4.3.c. Microémulsion en phase inverse

Une microémulsion est un mélange ternaire eau/surfactant/huile transparent et thermodynamiquement stable. On parle de microémulsion inverse lorsque l'eau est stabilisée sous forme de nano-gouttelettes dans la phase organique, par la formation d'une paroi de surfactant à l'interface eau-huile.¹⁶⁰⁻¹⁶² Les surfactants, qui ont la propriété de posséder une chaîne aliphatique hydrophobe interagissant avec la phase organique continue et un groupement hydrophile interagissant avec l'eau (Figure 1.34), sont indispensables à la stabilisation des microémulsions.

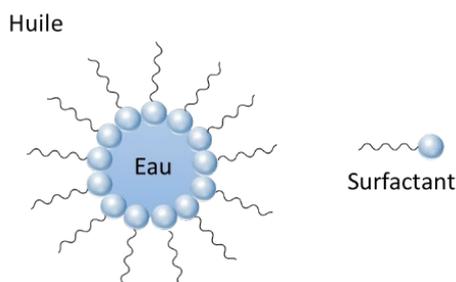


Figure 1.34. Représentation schématique des nano-gouttelettes d'eau.

La phase organique continue est généralement le cyclohexane et divers surfactants peuvent être employés dans la composition de la microémulsion en phase inverse. Les

surfactants les plus couramment utilisés sont les éthers de polyéthylèneglycol et d'alkylphénol, vendus sous la dénomination Triton et Igepal (Figure 1.35).

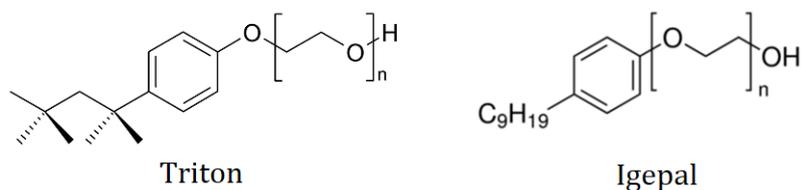


Figure 1.35. Structure d'éthers de polyéthylèneglycol et d'alkylphénol.

Parmi ces surfactants non-ioniques, le Triton X-100 ($n \sim 10$) ainsi que l'Igepal CO-520 ($n \sim 5$) avec n la longueur de la chaîne polyéthylèneglycol, sont fréquemment employés. Mais l'utilisation du Triton X-100 nécessite l'introduction d'un co-surfactant, de préférence un alcool de chaîne courte tel que l'hexanol, afin d'augmenter la flexibilité de la paroi de surfactants.^{163,164}

La microémulsion en phase inverse a largement été étudiée pour la synthèse de divers nanomatériaux (oxydes, métaux, polymères, etc.). Dans la synthèse de nanoparticules de silice, le mécanisme est similaire à celui dans la méthode de Stöber, à ceci près que le catalyseur basique (l'ammoniaque) se retrouve dans les nano-gouttelettes d'eau, alors que le TEOS, hydrophobe, est initialement dissout dans la phase organique. Après hydrolyse à l'interface eau/huile, le TEOS se condense seulement au sein des nano-gouttelettes d'eau, qui servent donc de nanoréacteurs et dans lesquelles les nanoparticules formées sont « encapsulées ».

Depuis les premières études menées par Arriagada et al. sur l'utilisation d'une microémulsion en phase inverse composée d'eau/Igepal CO-520/cyclohexane pour la synthèse de nanoparticules de silice sphériques très monodisperses et de faible diamètre (indice de polydispersité inférieur à 10%, diamètre de 5 nm à 60 nm)^{165,166}, la méthode a gagné en intérêt notamment parce qu'elle permet l'enrobage de silice sur des nanoparticules colloïdales dispersées dans un solvant apolaire (sans hydrophilisation préalable de ces particules). Les voies de synthèse des UCNPs conduisant généralement à des nanoparticules hydrophobes (recouvertes d'oléate et/ou d'oleylamine), la microémulsion inverse est donc particulièrement adaptée pour recouvrir les UCNPs d'une coquille de silice. A cela s'ajoute la possibilité, avec cette méthode, de produire des couches de silice plus minces qu'avec la méthode de Stöber.

La principale difficulté liée à la formation de coquilles de silice par microémulsion est que plusieurs paramètres influent sur la monodispersité et la taille des enrobages. Le contrôle

des conditions de synthèse, ainsi que leur adaptation pour chaque taille de particules, est primordial pour l'obtention d'une couche bien définie et homogène. Tout d'abord, la composition du mélange eau/surfactant/cyclohexane doit être réalisée de façon à se situer dans le domaine où la microémulsion en phase inverse se forme. La Figure 1.36 est un exemple de diagramme de composition des mélanges eau/Igepal CO-520/cyclohexane et ammoniacque/Igepal CO-520/cyclohexane.

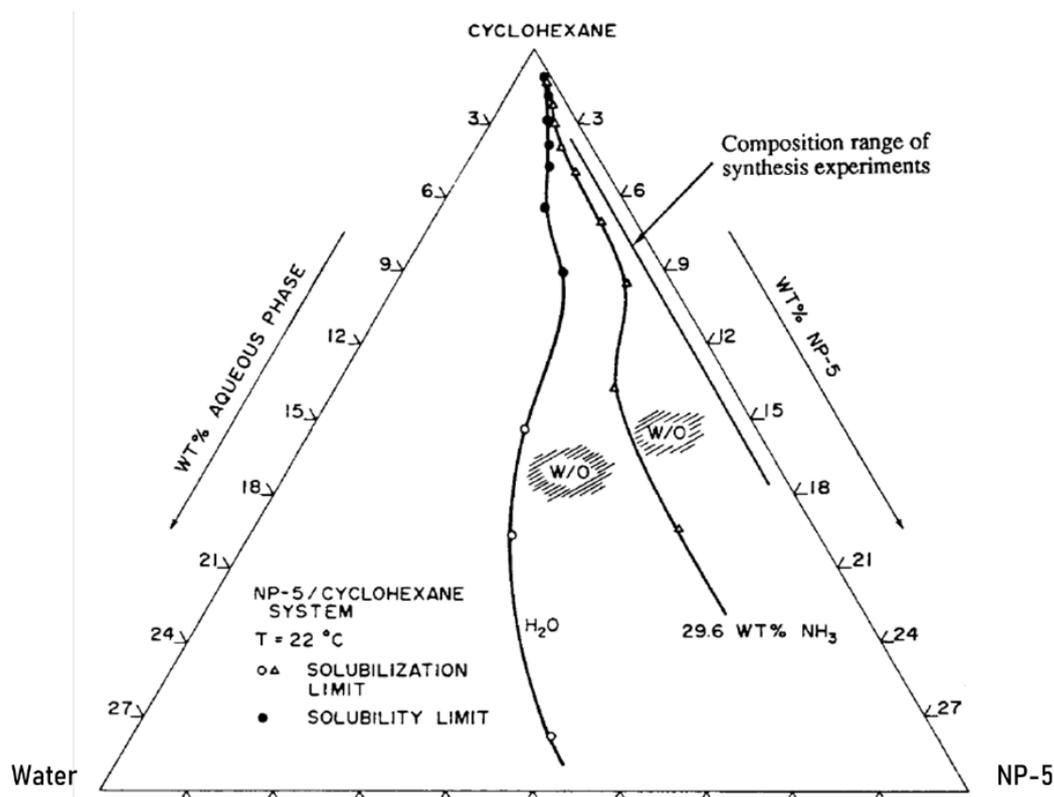


Figure 1.36. Diagramme ternaire représentant les domaines de composition où la microémulsion en phase inverse se forme pour le mélange eau/Igepal CO-520/cyclohexane et celui ammoniacque/Igepal CO-520/cyclohexane (avec NP-5 = Igepal CO-520).¹⁶⁵

Il est remarqué que les domaines de formation de la microémulsion en phase inverse sont restreints et que la réduction du domaine est d'autant plus grande lorsqu'une solution d'ammoniacque est utilisée. La composition du mélange doit ainsi être soigneusement réalisée afin d'obtenir une microémulsion.

Ensuite, la taille des « nanoréacteurs » et leur nombre, tout comme ceux des nanoparticules cœur@coquille en fin de synthèse, sont modulables selon deux paramètres clés dans la description d'une microémulsion en phase inverse pour la synthèse de silice : les rapports h et R. Le rapport h (Éq. 1.19) correspond à la concentration en eau divisée par celle

en TEOS, soit au taux d'hydrolyse du TEOS, tandis que le ratio R (Éq. 1.20) équivaut à la concentration en eau divisée par celle en surfactant.

$$h = \frac{[H_2O]}{[TEOS]} \quad \text{Éq. 1.19}$$

$$R = \frac{[H_2O]}{[Surfactant]} \quad \text{Éq. 1.20}$$

Le ratio h influe principalement sur la cinétique de formation de la silice, puisque plus il est élevé, plus la réaction de formation de la silice est rapide. Le rapport R influe lui directement sur le diamètre des « nanoréacteurs » ($d_{\text{nanoréacteur}}$) initialement présents (Éq. 1.21).¹⁶⁷

$$d_{\text{nanoréacteur}} = 2 * 0,21 * R \quad \text{Éq. 1.21}$$

Lorsque le diamètre des « nanoréacteurs » augmente (ou que R s'accroît), le nombre d'agrégation (i.e. le nombre de molécules de surfactant par « nanoréacteur ») augmente (et, dans le cas où la concentration en surfactant est maintenue constante, le nombre de « nanoréacteurs » décroît). Le contrôle du rapport R s'avère ainsi important, dans l'enrobage de nanoparticules par de la silice, pour éviter la formation de nanoparticules de silice seules (ce qui est favorisé lorsque le nombre de « nanoréacteurs » est largement supérieur à celui de nanoparticules à enrober).

À noter que le diamètre initial des nanoréacteurs n'est que de quelques nm. C'est pourquoi, l'utilisation d'une microémulsion en phase inverse est particulièrement bien adaptée à la synthèse de nanomatériaux de faibles dimensions (diamètre inférieur à quelques dizaines de nm). Pourtant, l'enrobage de silice de nanoparticules de dimensions variées, de quelques nm à plusieurs centaines de nm (y compris des nanoparticules anisotropes), est réalisable par microémulsion en phase inverse (Figure 1.37).¹⁶⁸⁻¹⁷³

La grande adaptabilité de l'enrobage par microémulsion s'explique par le mécanisme de formation de la couche de silice, tel que proposé par Ding et al. (Figure 1.38).¹⁷⁴ Dans ce mécanisme, les nanoparticules de Fe₃O₄, protégées à la surface par de l'oléate, sont dispersées dans le cyclohexane. Suite à l'ajout d'Igepal CO-520, le surfactant, un échange de ligands a lieu et les nanoparticules de Fe₃O₄ sont dès lors stabilisées dans le cyclohexane par le surfactant.

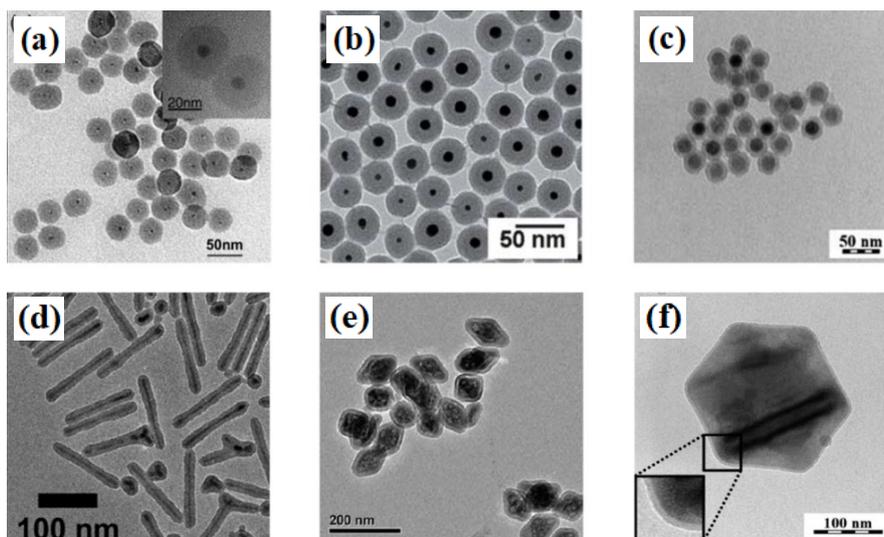


Figure 1.37. Images MET de nanoparticules, enrobées de silice par microémulsion en phase inverse, ayant des dimensions et morphologies différentes : (a) quantum dots de CdSe/CdS/ZnS de 5 nm,¹⁶⁸ (b) nanoparticules d'Or de 11 nm,¹⁶⁹ (c) nanoparticules de Fe₃O₄ de 20 nm,¹⁷⁰ (d) nanotiges de CdSe/CdS ayant une longueur de 134 nm et un rapport d'aspect de 19,1,¹⁷¹ (e) nanobipyramides de LiYF₄:Yb³⁺,Tm³⁺ ayant une longueur de 78 nm et une largeur de 43 nm,¹⁷² et (f) microhexagones de NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺ ayant un diamètre de 266 nm.¹⁷³

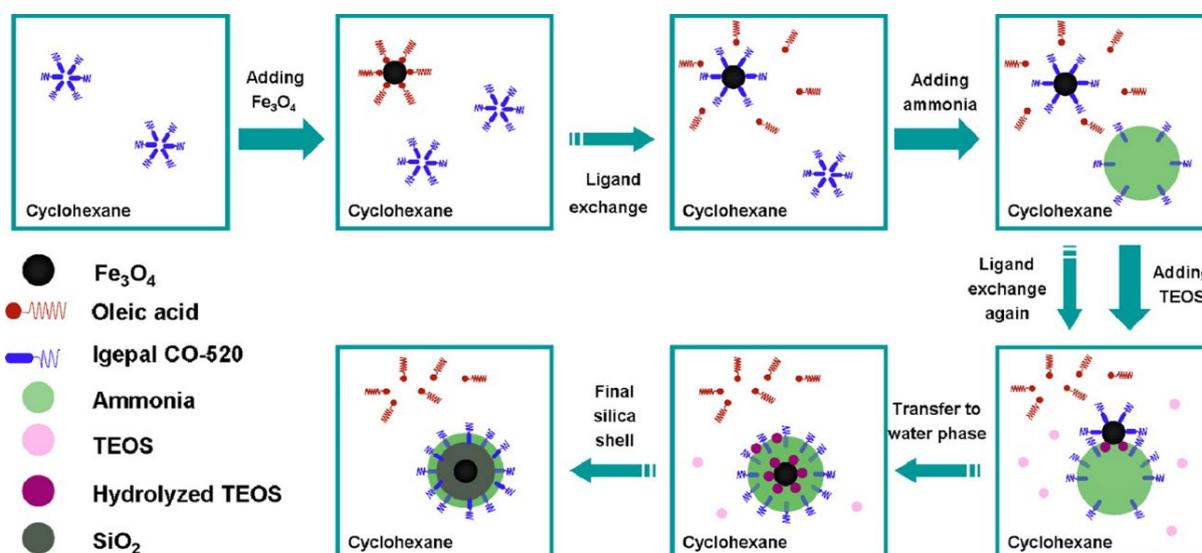


Figure 1.38. Illustration du mécanisme d'enrobage de silice, par microémulsion en phase inverse sur des nanoparticules de Fe₃O₄.¹⁷⁴

Ensuite, à travers l'addition de la solution d'ammoniaque, les « nanoréacteurs » de quelques nm de diamètre se forment dans la phase organique continue. Le TEOS introduit ultérieurement se disperse dans la phase organique et s'hydrolyse au contact d'un « nanoréacteur ». Le TEOS hydrolysé induit, lorsqu'il rencontre une nanoparticule, un nouvel échange de ligands à la surface de cette nanoparticule. Le processus d'échange du surfactant par le TEOS hydrolysé

continue, ce qui augmente l'hydrophilie de la nanoparticule et à un certain point, la nanoparticule de Fe_3O_4 considérée se retrouve entièrement « encapsulée » dans une micelle inverse. La croissance de la couche de silice continue par la suite, à travers les réactions d'hydrolyse et de condensation, à l'intérieur du nanoréacteur (et également par coalescence partielle de deux nanoréacteurs et échange de matière entre eux).

L'influence de divers paramètres a été étudiée dans la littérature. À titre d'exemple, Pham et al. ont varié le volume de surfactant (Igepal CO-520) au sein de leur microémulsion, pour l'enrobage de silice de nanoparticules de Fe_3O_4 hydrophobes (stabilisées par de l'oléate) et ayant un diamètre de 20,6 nm (Figure 1.39). Lorsque le volume de surfactant est faible (100 μL), les nanoparticules de Fe_3O_4 sont agrégées et que l'enrobage n'a que très faiblement lieu. Cela est expliqué par le fait que la faible concentration en Igepal CO-520 ne permet pas un échange de l'oléate par celui-ci, étape nécessaire dans le mécanisme d'enrobage.¹⁷⁴⁻¹⁷⁶

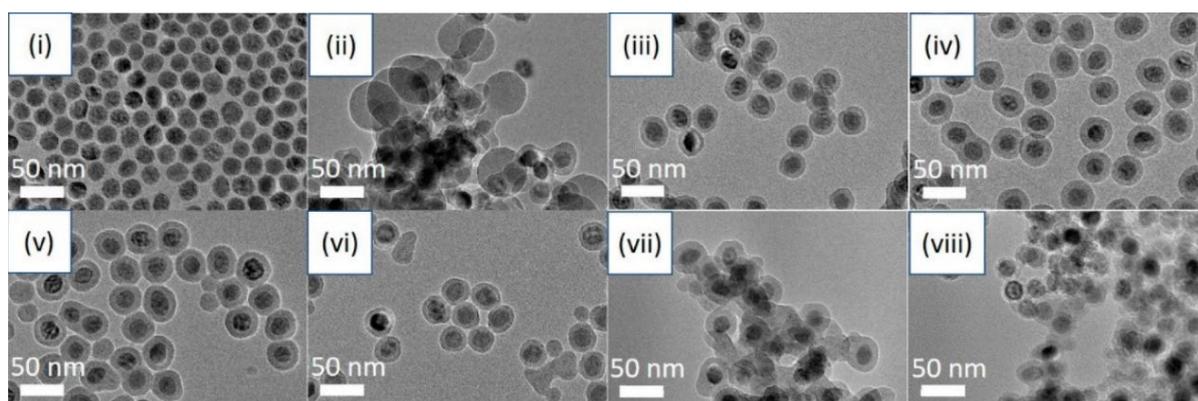


Figure 1.39. Images MET des $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ obtenus par microémulsion en phase inverse en introduisant différents volumes d'Igepal CO-520 : (i) 0 μL , (ii) 100 μL , (iii) 200 μL , (iv) 300 μL , (v) 400 μL , (vi) 500 μL , (vii) 2500 μL , et (viii) 5000 μL ; avec $m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 5 \text{ mg}$, $V(\text{TEOS}) = 100 \mu\text{L}$, $V(\text{NH}_4\text{OH}) = 100 \mu\text{L}$ et $V(\text{cyclohexane}) = 11 \text{ mL}$.¹⁷⁵

Ensuite, en introduisant des volumes supérieurs en Igepal CO-520, un enrobage homogène de silice est obtenu sans la formation de nanoparticules de silice isolées si le volume est compris entre 200 μL et 300 μL , mais avec des nanoparticules de silice seules si le volume est compris entre 400 μL et 500 μL . Enfin, en additionnant un volume très important de surfactant (volume $\geq 2500 \mu\text{L}$), des agrégats de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ polydisperses se forment.

Les domaines de formation d'une microémulsion en phase inverse étant limités, l'ajustement de la concentration en nanoparticules (ou du nombre de nanoparticules) à enrober est crucial pour éviter la formation de nanoparticules de silice seules, en plus des cœur-coquilles recherchés. En ce sens, Pham et al. ont remarqué la formation de nanoparticules de silice

exemptes de cœur lorsque la quantité introduite de nanoparticules de Fe_3O_4 à enrober est faible. Puis, en augmentant la masse introduite de nanoparticules à enrober (de 1 mg à 10 mg), l'épaisseur de la couche de silice diminue cette figure (Figure 1.40).

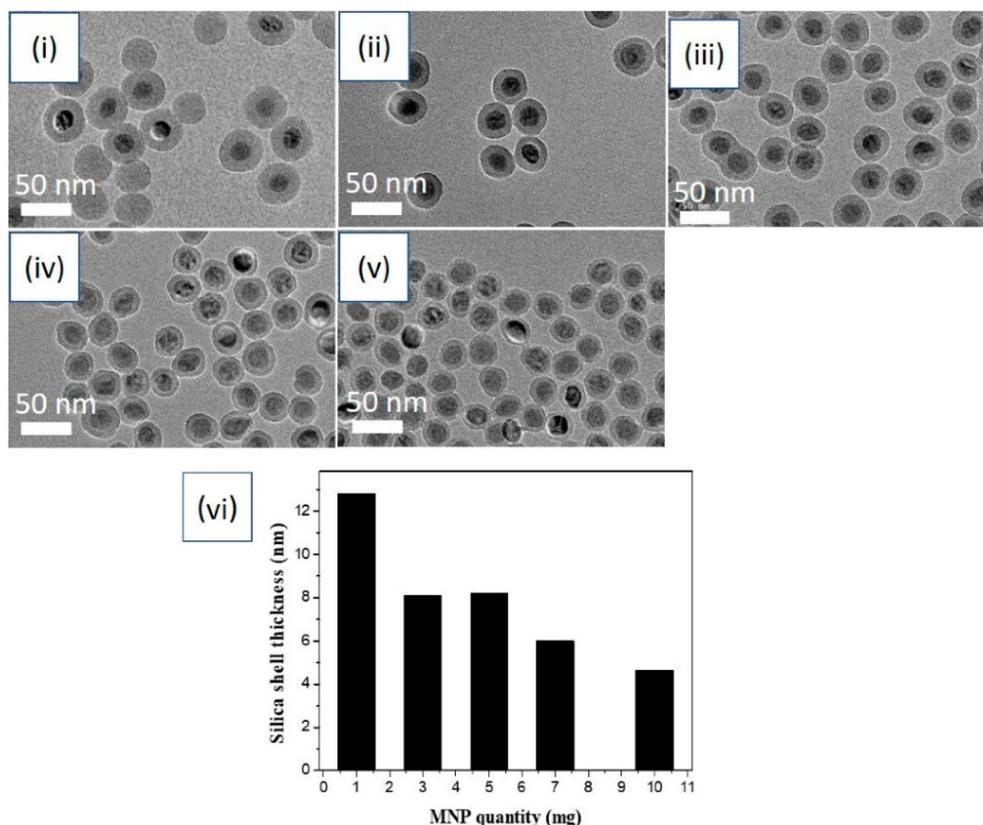


Figure 1.40. Images MET des $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ obtenues par microémulsion en phase inverse en introduisant différentes masses de nanoparticules de Fe_3O_4 (diamètre initial de 20,6 nm) : (i) 1 mg, (ii) 3 mg, (iii) 5 mg, (iv) 7 mg et (v) 10 mg ; avec $V(\text{Igepal CO-520}) = 300 \mu\text{L}$, $V(\text{TEOS}) = 100 \mu\text{L}$, $V(\text{NH}_4\text{OH}) = 100 \mu\text{L}$ et $V(\text{cyclohexane}) = 11 \text{ mL}$. (vi) Évolution de l'épaisseur de silice en fonction de la masse introduite de Fe_3O_4 .¹⁷⁵

Cependant, lorsque la masse introduite de Fe_3O_4 est supérieure à 5 mg, une fraction non-négligeable des nanoparticules ne sont pas enrobées. Cela est expliqué par le fait qu'en augmentant la masse de nanoparticules au-delà de la valeur optimale, le volume de TEOS introduit n'est pas suffisant pour enrober de manière homogène toutes les nanoparticules. Ding et al. ainsi que Fanizza et al. relèvent les mêmes tendances avec leurs systèmes respectifs.^{169,174}

Une autre grandeur à prendre en compte est la taille des particules. En effet, à masse introduite constante, lorsque la taille des nanoparticules augmente, leur nombre diminue. C'est pourquoi, Fanizza et al. n'ont pu obtenir une épaisseur de silice identique (15,5 nm) sur des nanoparticules d'or de 7, 11 et 17 nm qu'en optimisant la masse introduite pour chacun des lots de nanoparticules à enrober (Figure 1.41).¹⁶⁹

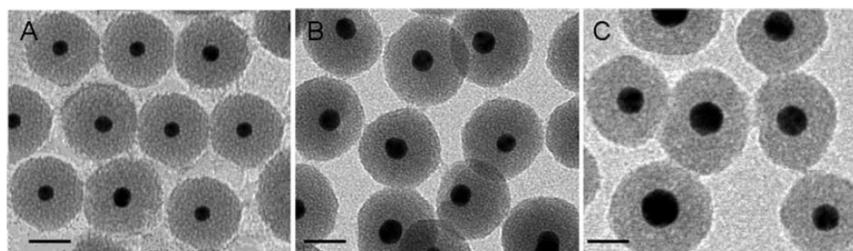


Figure 1.41. Images MET des Au@SiO₂ ayant tous un enrobage de 15,5 nm, en introduisant des nanoparticules d'or de tailles différentes à des masses optimisées : (A) 7 nm – 3 mg, (B) 11 nm – 11 mg et (C) 17 nm – 39 mg ; avec $V(\text{Igepal CO-520}) = 350 \mu\text{L}$, $V(\text{TEOS}) = 10 \mu\text{L}$, $V(\text{NH}_4\text{OH}) = 200 \mu\text{L}$ et $V(\text{cyclohexane}) = 6 \text{ mL}$. Barres d'échelle de 20 nm.¹⁶⁹

Yoo et al. ont gardé les mêmes conditions de réaction pour leur série de tests, à l'exception de la taille des particules (nanoparticules d'or). Ils vérifient les observations précédentes car en introduisant la même masse des nanoparticules d'or de plus grandes tailles (de 3,7 nm à 17 nm), la couche de silice s'épaissit de 24 nm à 37 nm.¹⁶⁹ Cela est logique en raison de l'accroissement de la surface à enrober lorsque la taille des nanoparticules se réduit.

Par ailleurs, Fanizza et al. ainsi que Koole et al. rapportent que l'enrobage des nanoparticules dépend de leur chimie de surface. Lorsque les nanoparticules ne sont pas assez stables dans la phase organique de la microémulsion, dû à un défaut en agent stabilisant (oléate ou oleylamine), des coquilles avec plusieurs cœurs se forment. A contrario, quand la présence des ligands en excès est importante ou que le ligand (thiol) a une forte affinité avec la surface des nanoparticules, cela résulte en la formation de nanoparticules de silice seules ou en un enrobage non homogène.^{169,177}

Une fois que la composition de la microémulsion, la quantité à introduire de nanoparticules ainsi que leur chimie de surface ont été optimisées, la variation de l'épaisseur de silice peut être réalisée en modulant : soit le volume de TEOS introduit^{174,175,178-185}, soit la concentration en ammoniacque^{170,174,176,178,185} ou encore le temps de réaction^{174,178,181,186,187}.

Le plus simple reste de varier le volume de TEOS. Rohani et al. montrent qu'en augmentant le volume de TEOS ajouté de 10 μL à 160 μL , les nanoparticules de NaGdF₄:Yb³⁺,Er³⁺ ayant un diamètre de 19 nm peuvent être enrobées d'une couche de silice homogène et fine de 2 nm à 12 nm (Figure 1.42).¹⁷⁹

L'incorporation d'une molécule (e.g. colorant) dans la couche de silice est possible, à travers l'addition initiale d'une solution aqueuse contenant la molécule.¹⁸⁸ De plus, la

fonctionnalisation de surface par des groupements $-\text{COOH}$,¹⁸⁴ $-\text{NH}_2$,^{170,180,181} ou un marqueur fluorescent FITC¹⁸⁹⁻¹⁹¹ peut être réalisée dans la microémulsion en phase inverse, avec un ajout différé dans la phase organique d'un silane possédant l'un de ces groupements.

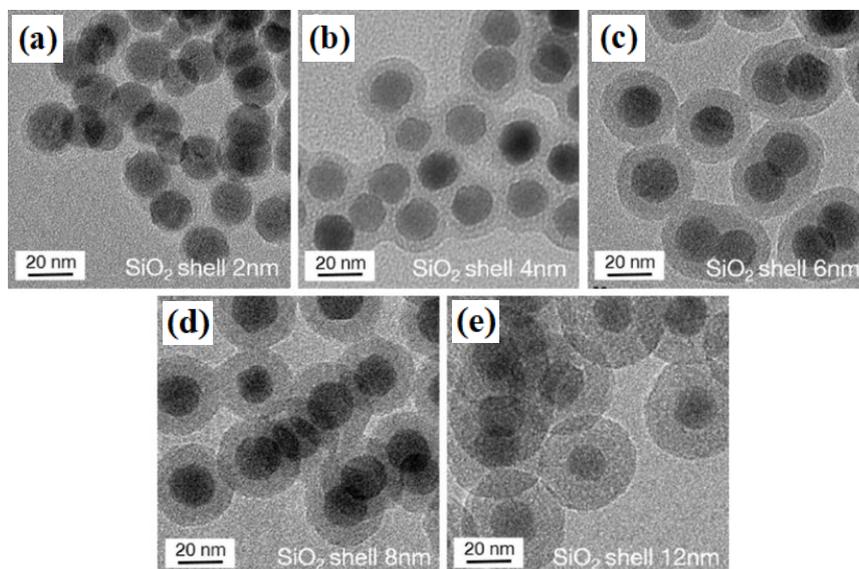


Figure 1.42. Images MET de nanoparticules de $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ avec un diamètre de 19 nm enrobées d'une couche de silice ayant une épaisseur de : (a) 2 nm, (b) 4 nm, (c) 6 nm, (d) 8 nm et (e) 12 nm ; avec $m(\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}) = 20 \text{ mg}$, $V(\text{Igepal CO-520}) = 500 \mu\text{L}$, $V(\text{NH}_4\text{OH}) = 80 \mu\text{L}$ et $V(\text{cyclohexane}) = 11 \text{ mL}$.¹⁷⁹

La microémulsion en phase inverse s'avère donc être une méthode d'enrobage de silice dont de multiples paramètres peuvent être ajustés, afin d'obtenir une couche de silice épaisse de quelques nm à quelques dizaines de nm. Il est, en outre, possible de modifier la composition chimique de cette coquille de silice (introduction de colorant) ou de sa surface (fonctionnalisation par des silanes) en ajoutant d'autres réactifs à la microémulsion. Par ailleurs, bien que la microémulsion en phase inverse soit très majoritairement utilisée pour former des coquilles de silice, elle peut également servir à enrober des nanoparticules par des matériaux divers autre que la silice, tels que le ZnO, en remplaçant les précurseurs de silice par d'autres réactifs.

Pour conclure, les avantages et inconvénients des deux méthodes (méthode de Stöber et microémulsion en phase inverse) sont résumés dans le Tableau 1.7. Le principal inconvénient lié à l'utilisation d'une microémulsion réside (outre la complexité du système détaillée ci-dessus), dans les grandes quantités de solvant organique apolaire et de surfactant utilisées. Malgré ses inconvénients, la microémulsion en phase inverse reste donc une méthode de choix, pour l'enrobage des nanoparticules dispersées dans un milieu apolaire.

Tableau 1.7. Comparaison des principaux avantages et inconvénients de la méthode de Stöber contre la microémulsion en phase inverse, dans le cas de l'enrobage de silice.

	Avantages	Inconvénients
Méthode de Stöber	Large gamme d'épaisseur (de quelques nm jusqu'au micromètre)	Possible transfert de phase à effectuer en amont
	Respect des principes de la chimie verte	Nécessité d'une couche d'accroche
	Cinétique de croissance rapide	Nanocomposites multi-cœur
	Peu coûteuse	
Microémulsion en phase inverse	Couche fine dense et homogène	Quantité élevée de produits à éliminer (solvants, surfactants)
	Taille ajustable au nm près	Milieu complexe (ternaire ou quaternaire)
	Haute monodispersité	Coûteuse
	Reproductible	Difficile transposition à grande échelle

Partie 5

Méthodes d'enrobage de ZnO

Le ZnO est l'un des semi-conducteurs les plus étudiés en raison de ses nombreuses propriétés remarquables, comme détaillé dans la partie 1.2.2. Dans le but de tirer au mieux avantage de ces propriétés, la synthèse du ZnO a fait (et continue à faire) l'objet de nombreuses études. Il est aujourd'hui possible de synthétiser du ZnO sous une grande variété de morphologies, allant des sphères aux fleurs en passant par les bâtonnets (Figure 1.43).

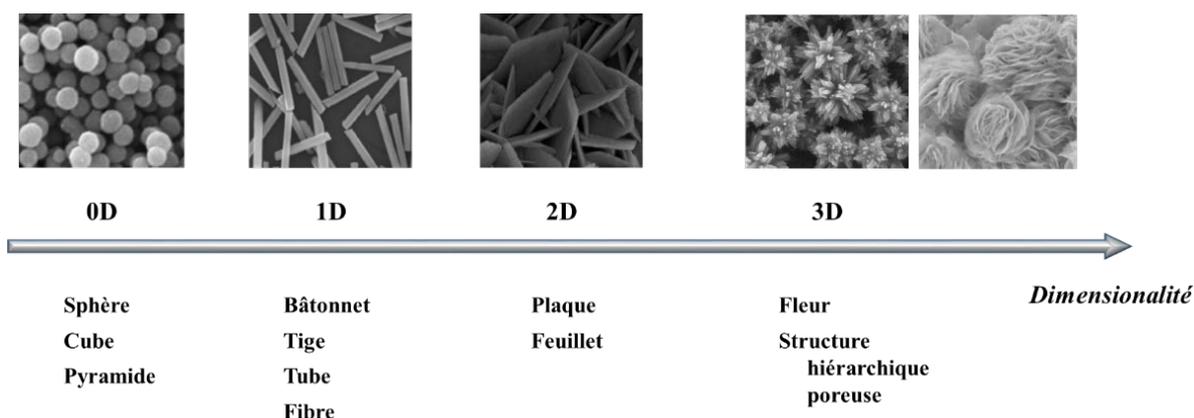


Figure 1.43. Variété et dimensionnalités des nanostructures de ZnO.

La richesse des morphologies de ZnO ne se limite pas à celles indiquées dans la Figure 1.43. Chacune de ces morphologies présente des intérêts propres, notamment au niveau de la formation de défauts de surface, de la nature des faces cristallines exposées, du rapport surface sur volume, etc. ; le tout permettant de moduler les propriétés du ZnO et particulièrement optimiser son activité photocatalytique.

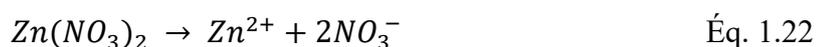
À titre d'exemple, les nanoparticules possèdent une surface spécifique élevée. Les nanobâtonnets de ZnO présentent généralement des faces cristallines latérales $\{100\}$ réactives et stables, tandis que les faces $\{001\}$ naturellement majoritaires à la surfaces nanoplaques/nanofeuillets sont plus réactives mais moins stables.¹⁹²⁻¹⁹⁸ Quelle que soit leur morphologie, un nombre élevé de lacunes d'oxygène à la surface des particules de ZnO, induit

une activité photocatalytique sous irradiation visible, à travers la création de niveaux d'énergie discrets dans le gap.¹⁹⁹⁻²⁰³

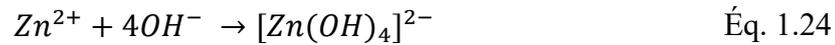
Pour parvenir à former ces diverses morphologies, les méthodes de synthèse sont abondantes, que ce soit par un procédé « top-down » ou « bottom-up », en milieu liquide ou non. De nombreux articles de revue scientifique y ont été consacrés.^{43,204-210} Outre les particules de ZnO pur, un grand intérêt est actuellement porté sur l'élaboration de matériaux composites à base de ZnO et plus particulièrement pour la formation de nanocomposites cœur-coquille. Ces nanocomposites, dont le matériau enrobant (coquille) est le ZnO, permettent de combiner les propriétés du ZnO (par exemple ses propriétés photocatalytiques) avec celles du matériau de cœur (par exemple un cœur magnétique ou d'upconversion). Différentes méthodes d'enrobage de ZnO à la surface de divers matériaux ont ainsi été mises au point. Avant de s'intéresser à quelques-unes de ces méthodes en milieu liquide, le mécanisme de formation du ZnO est présenté.

1.5.1. Mécanisme de formation du ZnO

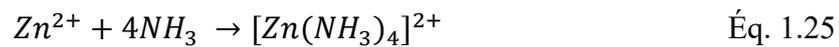
Lors de la synthèse en milieu liquide du ZnO, divers précurseurs de zinc peuvent être utilisés tels que le nitrate de zinc $Zn(NO_3)_2$, l'acétate de zinc $Zn(CH_3COO)_2$, etc. La dissolution par exemple du $Zn(NO_3)_2$ dans l'eau, le milieu le plus couramment utilisé dans la synthèse de ZnO, conduit à la libération de cations Zn^{2+} (Éq. 1.22).



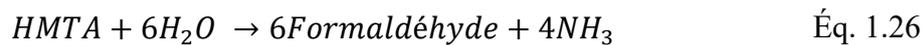
Pour conduire à la formation de ZnO depuis ces cations, des complexes d'hydroxyde de zinc doivent tout d'abord être produits. Dans un milieu liquide et notamment dans l'eau, la génération de ces complexes dépend de plusieurs paramètres : la concentration en hydroxydes (donc le pH en milieu aqueux) et la nature de la base permettant d'apporter les ions hydroxydes au milieu. Lorsque qu'une base alcaline comme l'hydroxyde de sodium est utilisée, sa dissolution permet la libération d'ions hydroxydes (OH^-). Il s'en suit une réaction de précipitation du $Zn(OH)_2$ (Éq. 1.23) ou la formation de l'ion tétrahydroxozincate $[Zn(OH)_4]^{2-}$ (Éq. 1.24), selon les conditions du mélange. Ces deux complexes sont importants dans la formation de ZnO en tant que monomères de croissance.



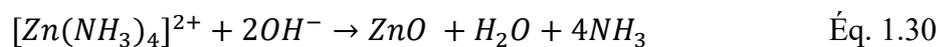
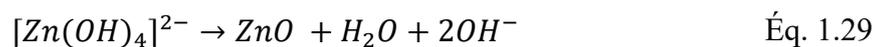
En revanche, si ce sont des bases telles que l'ammoniaque qui sont utilisées, un complexe supplémentaire, impliqué dans la formation de ZnO, se retrouve en solution (Éq. 1.25).



L'ajout non contrôlé d'une solution d'hydroxyde de sodium ou d'ammoniaque peut conduire à la formation du $\text{Zn}(\text{OH})_2$, qui précipite en solution, ce qui conduit généralement à la formation de nanoparticules polydisperses si le mélange est mal homogénéisé. Pour éviter cela, des molécules azotées telles que l'urée ou bien l'hexaméthylènetétramine (HMTA), qui libèrent de l'ammoniaque lors de leur décomposition thermique en solution, sont couramment utilisées. Le HMTA l'est particulièrement car il se décompose graduellement en milieu aqueux à mesure que la température s'élève (sa vitesse de dégradation variant avec la température) approvisionnant continuellement le milieu en ions hydroxydes (Éq. 1.26 et Éq. 1.27). De plus, il exerce un effet « tampon » sur le mélange réactionnel, assurant ainsi une formation homogène et régulière du ZnO.



La production finale de ZnO a lieu principalement à travers la déshydratation des trois complexes impliqués dans sa formation (Éq. 1.28 à Éq. 1.30).



La présence de ces différents complexes influe différemment sur la croissance de ZnO. En effet, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ tend à favoriser la formation de nucléis, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ privilégie quant à lui la

croissance de ZnO car sa sphère de coordination lui est similaire, tandis que $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ peut facilement se décomposer et induire la production de $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$.²¹¹ Les complexes de $\text{Zn}(\text{OH})^2$ et de $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ sont prédominants à des domaines de pH différents (Figure 1.44).

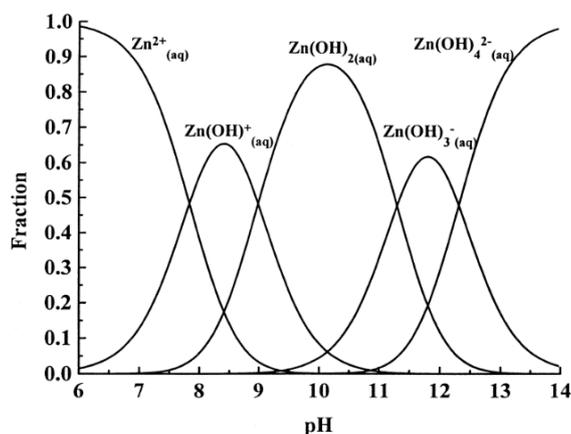


Figure 1.44. Diagramme de prédominance des complexes de Zn^{2+} , dans l'eau à 25°C.⁴⁴

C'est pourquoi le contrôle de la concentration en base ou du pH en solution aqueuse est primordial dans l'obtention de morphologies variées (Figure 1.45).²¹²⁻²¹⁶

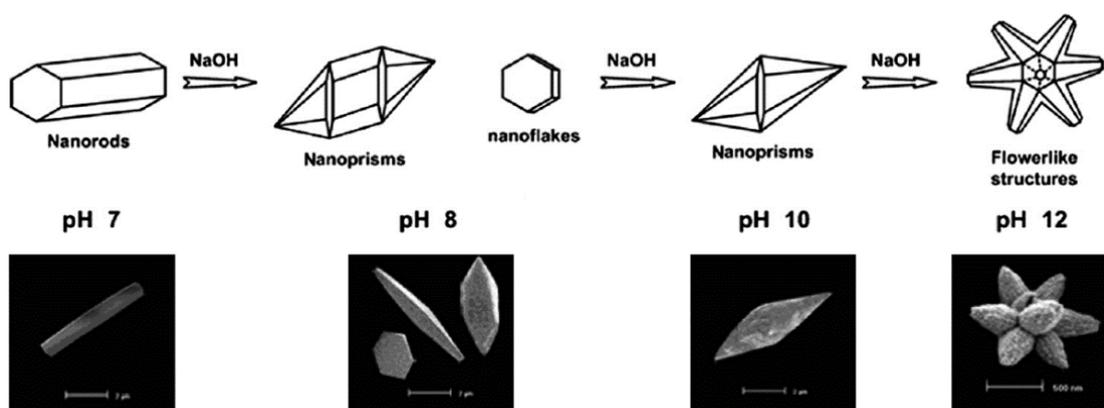


Figure 1.45. Evolution de la morphologie des microstructures de ZnO selon le pH.²¹⁴

D'autres paramètres permettent également de moduler la morphologie du ZnO :

- ❖ l'ajout d'agents capants (e.g. citrate, PVP, amines), s'adsorbant de manière préférentielle sur certaines faces cristallines, modifient alors l'orientation et/ou la cinétique de croissance du ZnO ;²¹⁷⁻²²⁴
- ❖ le solvant, selon sa polarité, influe sur la dimensionnalité de la nanostructure ;²²⁵⁻²²⁸
- ❖ le temps de réaction, où les réactions de dissolution puis de recristallisation amènent une variation de la morphologie en fonction du temps ;^{219,229,230}, etc.

Dans la littérature, il existe une multitude de méthodes de synthèse en milieu liquide, jouant sur ces paramètres, dédiées à l'enrobage de divers nanomatériaux par du ZnO. Ici, l'attention sera portée sur quatre de ces voies de synthèse : la synthèse la voie sol-gel, la synthèse hydrothermale assistée par micro-ondes, l'hétérocoagulation ou encore la microémulsion en phase inverse.

1.5.2. Enrobage de ZnO par microémulsion en phase inverse

Il a été vu précédemment (partie 1.4.3.c) que la microémulsion en phase inverse est une méthode de choix pour la synthèse de nanoparticules de silice très monodisperses. Mais cette dernière présente l'inconvénient d'être coûteuse en produits organiques (solvant et surfactant), qui sont éliminés à la fin de l'enrobage. Pour réduire les coûts (économiques et environnementaux liés à l'utilisation de ces molécules), il est envisageable de former successivement, dans le même mélange, les particules de silice (ou l'enrobage par la silice des particules de cœur) puis par l'oxyde de zinc. Cette approche a été utilisée avec succès par Saboor et al, pour élaborer des particules $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ dans un contexte de détection d'éthanol (Figure 1.46).²³¹

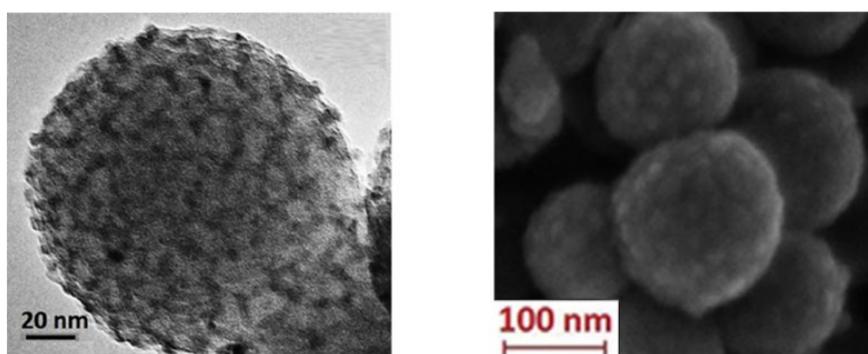


Figure 1.46. Image MET de $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ obtenus par microémulsion en phase inverse (à gauche) et image MEB du même échantillon (à droite).²³¹

Les nanoparticules de silice sont formées, dans un premier temps, par l'ajout de TEOS dans une microémulsion en phase inverse composée d'ammoniaque/Triton X-100/hexanol/cyclohexane. Puis, une fois que ces nanoparticules sont formées, une solution de nitrate de zinc et une autre d'ammoniaque sont injectées à débit contrôlé dans la microémulsion. Il est également possible, par cette méthode, de former des oxydes mixtes

(silicate de zinc) en ajoutant le TEOS et le nitrate de zinc simultanément dans la microémulsion en phase inverse.

Avec cette méthode, l'épaisseur de la couche de ZnO peut être modulée de 7,5 nm à 26,5 nm en élevant les volumes ajoutés du précurseur de zinc. Au-delà, le volume de solution de précurseur de zinc et d'ammoniaque devient tel qu'il déstabilise la microémulsion, résultant en la formation de nanoparticules isolées de ZnO.

La réalisation d'un enrobage homogène et modulable par microémulsion en phase inverse repose donc sur la maîtrise, fastidieuse, des domaines de stabilité de celle-ci. Par ailleurs, la coquille de ZnO n'est bien cristallisée qu'en chauffant la microémulsion (ce qui nécessite généralement l'utilisation d'un autre solvant organique que le cyclohexane) ou en calcinant le produit précipité.²³²⁻²³⁶ Pour limiter l'ajout d'un volume important de solution aqueuse et ses conséquences sur la stabilité de la microémulsion, le recours à des alcoxydes de zinc solubles dans le cyclohexane est possible mais coûteux.^{237,238}

1.5.3. Par voie sol-gel

Contrairement à la microémulsion en phase inverse, la méthode sol-gel est l'une des voies de synthèse d'oxyde métallique les plus développées en raison des nombreux avantages qu'elle présente : faible coût, procédé modulable, conditions de température et de pression faciles à mettre en œuvre et ajustement aisé des différents paramètres de synthèse. C'est pourquoi, les exemples de matériaux enrobés de ZnO à travers cette voie sont nombreux.

Parmi les protocoles employés, celui établi par Yang et al. permet la formation d'une coquille de ZnO homogène et poreuse, autour de nanoparticules métalliques de composition et morphologie (nano-bâtonnets, nano-cubes,..) variées.²³⁹ Pour ce protocole, une solution aqueuse contenant du CTAB, de l'acide ascorbique (AA), du nitrate de zinc et du HMTA est préparée, puis les nanoparticules métalliques sont ajoutées. Après 8h de réaction à 85°C, les nanoparticules sont, d'après eux, enrobées de ZnO. Cependant, Zhang et al. qui ont utilisé cette méthode pour enrober de ZnO des UCNPs (diamètre 50 nm), ont constaté qu'à l'issue de ces étapes, seule une couche de AA-[Zn(OH)₄]²⁻ est produite autour de leur particules et qu'il est nécessaire de calciner les nanocomposites obtenus afin d'obtenir une couche de ZnO épaisse de 22 nm (Figure 1.47).²⁴⁰ Cela se vérifie également à travers les travaux de Gong et al. qui

concluent, sur la base d'une analyse des matériaux par diffraction à rayons X, que la phase cristalline ZnO n'est observée qu'après calcination à 350°C.²⁴¹

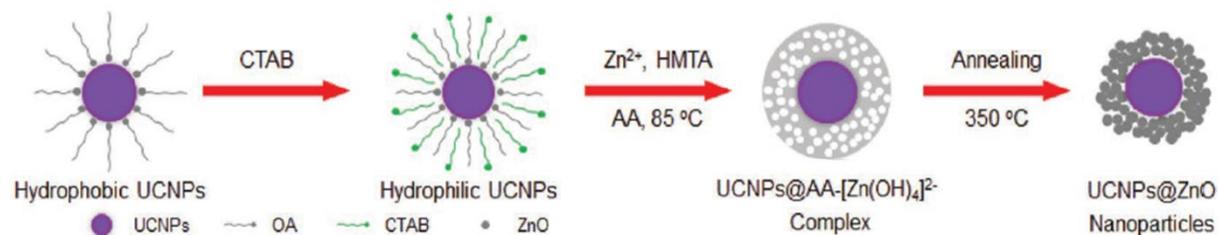


Figure 1.47. Formation de l'enrobage de ZnO proposé par Zhang et al.²⁴⁰

Malgré l'inconvénient de devoir calciner le produit obtenu (en particulier parce que cette étape de calcination conduit généralement à une agglomération irréversible des particules), la méthode proposée par Yang et al. possède l'avantage d'enrober uniformément de ZnO divers types de nanomatériaux, grâce à l'effet synergique entre le CTAB et l'AA permettant d'orienter la croissance de la couche de ZnO à la surface de la nanoparticule à enrober. Par ailleurs, des nanoparticules hydrophobes peuvent être enrobées par cette méthode par interaction entre le CTAB et les ligands à la surface de ces nanoparticules (Figure 1.47). Pour ces raisons, divers groupes ont employé ce protocole pour obtenir un enrobage de ZnO poreux, dont l'épaisseur peut être ajustée en faisant varier les concentrations en réactifs.²⁴²⁻²⁴⁷

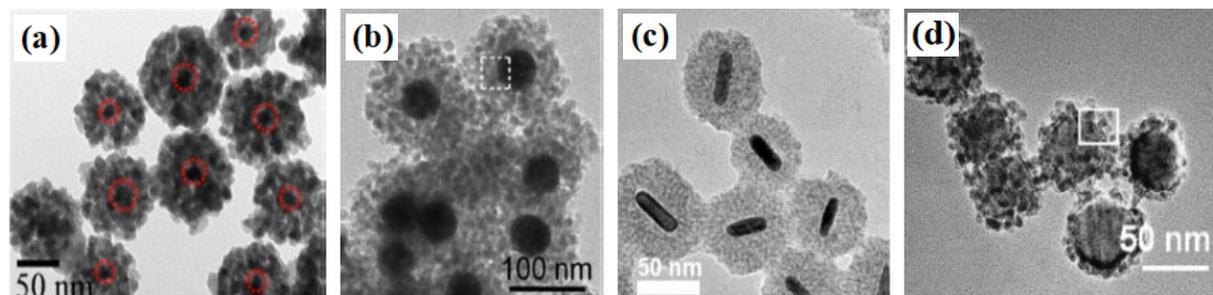


Figure 1.48. Images MET de (a) Au@ZnO ayant un diamètre de 100 nm avec un cœur large de 50 nm,²⁴² (b) Au@ZnO avec un diamètre de 105 nm avec un cœur de 50 nm,²⁴³ (c) Au@ZnO de 68 nm de diamètre,²⁴⁶ et (d) NaYF₄:Yb³⁺, Tm³⁺@ZnO ayant un diamètre de 58 nm avec un cœur de 50 nm.²⁴⁰

Les nanocomposites formés par la méthode de Yang et al. possèdent, en outre, une surface spécifique élevée due à la porosité de la couche de ZnO.²⁴³ Cela conduit à des propriétés remarquables en détection de gaz,^{241,242} dans la conversion photocatalytique du CO₂ en méthane,²⁴⁶ dans la thérapie photodynamique^{244,247} mais aussi dans des applications photocatalytiques pour la remédiation de polluants en phase aqueuse sous irradiation visible²⁴³ ou proche IR.^{240,245}

D'autres groupes de recherche sont parvenus à former une couche de ZnO à la surface de microparticules de SiO₂, Fe₃O₄ ou de Fe₃O₄@SiO₂, en mélangeant les microparticules à un précurseur de zinc (nitrate ou acétate de zinc) et du NaOH (ou de l'éthanolamine) dissous dans l'éthanol ou le N,N-diméthylformamide.²⁴⁸⁻²⁵³ La formation des composites a lieu sous reflux (T ≈ 80°C) grâce à l'affinité entre SiO₂ et ZnO, qui peut être renforcée par l'introduction de groupements -NH₂²⁵⁴⁻²⁵⁶ ou -SH²⁵⁷ à la surface de silice. En comparaison avec la méthode précédente établie par Yang et al., la calcination n'est pas indispensable car la coquille, composée de petites nanoparticules de ZnO, est bien cristalline. Cependant, la modulation de l'épaisseur de la couche de ZnO semble limitée, ne pouvant pas croître davantage dès que la surface à enrober est saturée en nanoparticules (Figure 1.49). Toutefois, les composites obtenus présentent des propriétés intéressantes, notamment les composites LiYF₄:Ce³⁺@SiO₂@ZnO pour des applications en radiothérapie et thérapie photodynamique.²⁵⁷

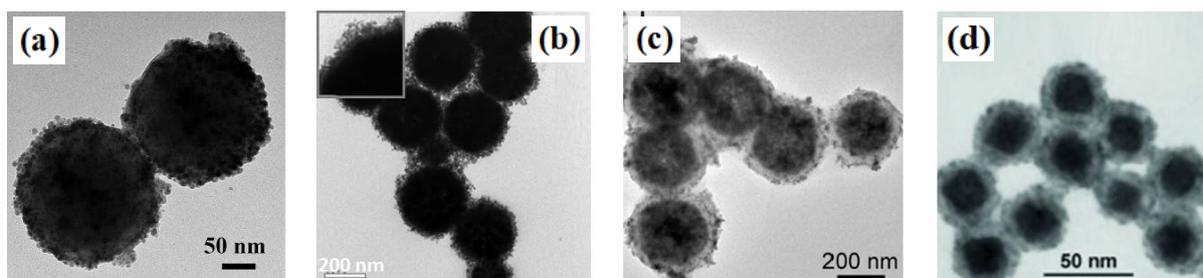


Figure 1.49. Images MET de (a) SiO₂@ZnO,²⁵⁰ (b-c) Fe₃O₄@SiO₂@ZnO^{248,249} et (d) LiYF₄:Ce³⁺@SiO₂@ZnO.²⁵⁷

Une méthode d'enrobage alternative, proposée par Xu et al., tire avantage de la méthode ci-dessus pour former des composites de Fe₃O₄@ZnO en forme d'oursin en deux étapes (Figure 1.50).²⁵⁸



Figure 1.50. Représentation schématique de la formation de microcomposites Fe₃O₄@ZnO en forme d'oursin.²⁵⁸

À noter que dans cette méthode, le PVP est utilisé en tant que couche d'accroche pour augmenter l'affinité du ZnO avec la surface des microsphères creuses de Fe₃O₄. Au cours de la première étape, le dépôt de germes de ZnO survient en mélangeant les microsphères creuses protégées par du PVP et une suspension colloïdale de nanoparticules de ZnO obtenue par

chauffage à reflux d'acétate de zinc et d'hydroxyde de potassium dans l'éthanol. Une fois les germes formés à la surface des particules de Fe_3O_4 et après une étape intermédiaire de traitement thermique à 200°C , les microcomposites en forme d'oursin sont formés, à 85°C , en phase aqueuse dans un mélange réactionnel composé cette fois-ci de nitrate de zinc, et de HMTA.

Les particules de ZnO déposées sur la surface des particules servent de germes, à partir desquels les nano-bâtonnets croissent de manière anisotrope et orientent ainsi la formation de l'enrobage de ZnO à la surface des microsphères creuses de Fe_3O_4 . Les microsphères creuses de Fe_3O_4 ont un diamètre de 300 nm et les bâtonnets de ZnO formés à leur surface ont une longueur de 500 nm pour une largeur de 50 nm (Figure 1.51). Cette méthode en deux étapes permet donc de former des microcomposites $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ dont la teneur en ZnO est grandement modulable. Les microcomposites obtenus à travers cette voie se montrent raisonnablement actifs dans la dégradation de colorant sous une illumination de lumière visible.

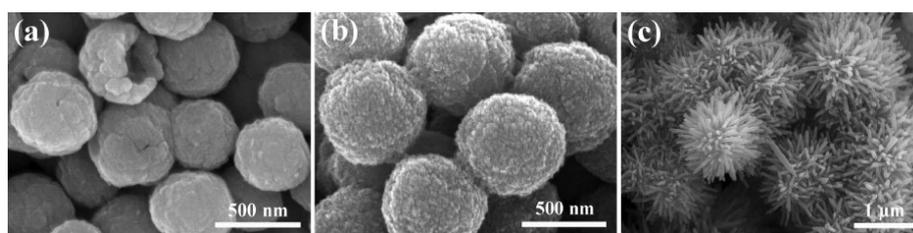


Figure 1.51. Images MEB de (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PVP}$, (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PVP}$ avec des germes de ZnO et (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$.²⁵⁸

À travers un procédé similaire mais sans passer par l'étape de dépôts de germes de ZnO à la surface des nanoparticules à enrober, Tou et al. ont préparé des nanocomposites $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ (Figure 1.52).²⁵⁹

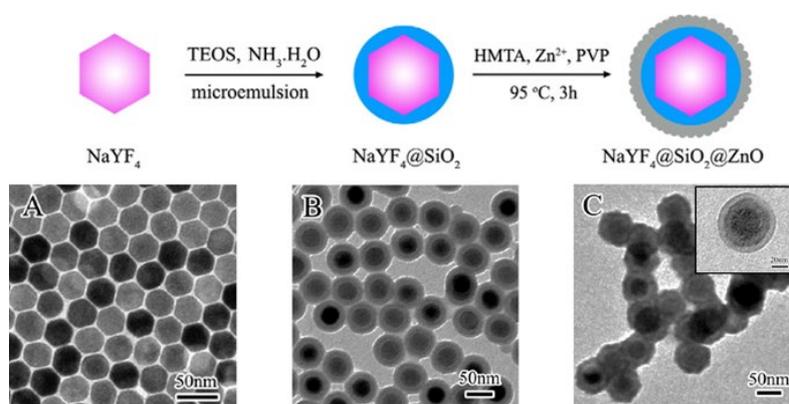


Figure 1.52. Illustration de la méthode de synthèse et images MET de (A) NaYF_4 , (B) $\text{NaYF}_4@\text{SiO}_2$ et (C) $\text{NaYF}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$.²⁵⁹

Les nanocomposites présentent un cœur d'upconversion de 30 nm de diamètre, une couche de silice de 8 nm d'épaisseur ainsi qu'un enrobage de ZnO homogène et continu ultrafin. Ils présentent des activités photocatalytique et antibactérienne relativement intéressantes sous rayonnements proche IR.

Les méthodes d'enrobage par voie sol-gel sont donc variées et la manipulation des conditions réactionnelles aboutit à la formation de nombreuses morphologies de ZnO. Cependant, les temps de réaction sont longs (plusieurs heures) et la cristallinité du ZnO est parfois faible, nécessitant dès lors une calcination pour l'améliorer. A contrario, la synthèse d'enrobage de ZnO par voie hydrothermale assistée par micro-ondes conduit à la formation de ZnO plus cristallin et avec des temps de réaction réduits.

1.5.4. Par synthèse hydrothermale assistée par micro-ondes

La synthèse hydrothermale de nanomatériaux suscite depuis longtemps un intérêt particulier. Elle consiste à préparer un mélange aqueux contenant les différents réactifs, qui sera introduit dans une autoclave/réacteur haute-pression. La réaction a lieu, en une seule étape dans le contenant fermé, à des conditions de température principalement supérieures au point d'ébullition de l'eau et du coup sous une pression autogène. Son intérêt réside dans la simplicité de sa mise en œuvre, le faible coût de son utilisation, son respect de l'environnement ou encore la production de nanomatériaux stables qui ne peuvent pas être obtenus par des voies de synthèse à plus basse température.

Ces synthèses hydrothermales sont, le plus souvent réalisées en utilisant un mode de chauffage conventionnel (chauffage par convection dans une étuve) mais l'utilisation de chauffage micro-ondes est particulièrement adaptée à cette voie de synthèse. En effet, il est connu que l'utilisation de micro-ondes permet de chauffer rapidement et de manière homogène un milieu liquide (Figure 1.53). Ce point est important dans la synthèse de nanomatériaux, car la suppression du gradient de température au sein du mélange réactionnel et un chauffage rapide, permettent d'éviter une nucléation hétérogène. De plus, la synthèse hydrothermale assistée par micro-ondes conduit à des temps de réactions beaucoup plus courts, de plusieurs heures à moins d'une heure. Pour ces raisons, divers exemples d'enrobage de ZnO par voie hydrothermale assistée par micro-ondes existent.

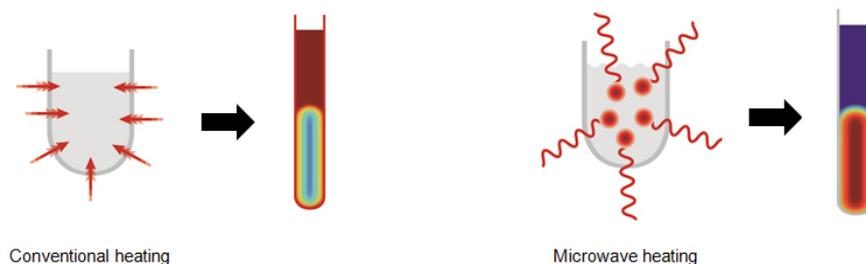


Figure 1.53. Représentation schématique d'un chauffage conventionnel (à gauche) et d'un chauffage assisté par micro-ondes (à droite).²⁶⁰

Song et al. ont rapporté l'utilisation d'une synthèse assistée par micro-ondes pour la formation de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$.²⁶¹⁻²⁶³ La Figure 1.54 illustre la méthode.



Figure 1.54. Représentation schématique des étapes amenant l'enrobage de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ par du ZnO, sous irradiation micro-ondes.

Les microcomposites de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ sont formés en mélangeant des $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ayant des germes de ZnO à leur surface à du nitrate de zinc et du HMTA dans un milieu aqueux. Contrairement à la voie sol-gel classique, l'introduction d'une irradiation micro-ondes ayant une puissance de 550 W induit une croissance cristalline du ZnO en un temps très court : 15 min. Cependant, aucune indication concernant la température atteinte par le mélange réactionnel n'est indiquée, ce qui rend cette synthèse difficile à reproduire.

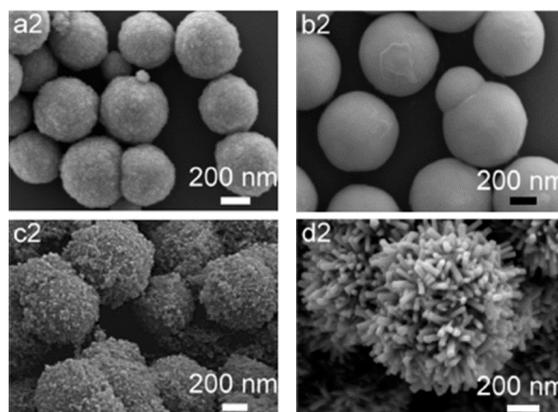


Figure 1.55. Image MEB de (a2) Fe_3O_4 , (b2) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, (c2) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ avec des germes de ZnO et (d2) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$.²⁶¹

Les dimensions des microcomposites obtenus sont les suivantes : les cœurs magnétiques d'un diamètre de 390 nm, sont recouverts d'une couche de silice de 90 nm d'épaisseur et finalement d'une coquille composée de nanobâtonnets de ZnO ayant une longueur de 240 nm et une largeur de 65 nm. Ils présentent des activités photocatalytique et antibactérienne relativement intéressantes, si couplés avec un autre semi-conducteur ou un métal.

Une variante de la méthode rapportée par Song et al. a été proposée par Xu et al. Dans cet exemple, Xu et al. introduisent une étape de sonication de 2 h, avant la mise sous irradiation micro-ondes à 550 W (là encore, la température n'est pas précisée) pendant 15 min du mélange réactionnel (Figure 1.56a).²⁶⁴ L'utilisation de la sonication est justifiée par le fait qu'elle permet une modification de la morphologie de la coquille de ZnO et l'amélioration de la surface spécifique de l'échantillon ($\sim 40 \text{ m}^2/\text{g}$ contre $\sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$). Le tout ayant un effet bénéfique sur activité photocatalytique sous irradiation UV et visible de ces microcomposites.

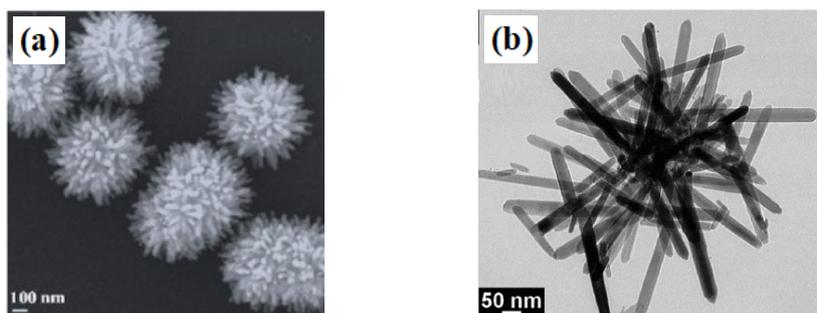


Figure 1.56. (a) Images MEB des $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ synthétisés par Xu et al.²⁶⁴ ; (b) image MET des nanocomposites $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ obtenus par Bian et al.²⁶⁵

Afin d'encore augmenter la surface spécifique de composites $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$, des nanotiges de ZnO ont été formées, par Bian et al., sur des nanoparticules magnétiques enrobées de silice ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ayant un diamètre de 29 nm) (Figure 1.56b).²⁶⁵ La formation de ces nanotiges longues de 300 nm est due, d'une part au doublement de la concentration en précurseurs de zinc dans le milieu réactionnel et, d'autre part au remplacement du PVP par un autre polymère, le poly(alcool vinylique) (PVA), bien connu pour aider à la formation de nanotiges de certains matériaux métalliques.

Les méthodes d'enrobage de ZnO, présentées dans ce chapitre reposent toutes sur la croissance directe de nanoparticules de ZnO sur la surface de la particule à enrober. Mais il existe, potentiellement, un autre moyen de produire des composites : l'hétérocoagulation entre des nano-bâtonnets de ZnO préformés et les particules à enrober.

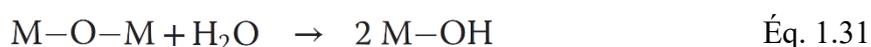
1.5.5. Par hétérocoagulation

L'hétérocoagulation est un phénomène courant dans la nature et largement employé dans les procédés industriels, que ce soit dans la récupération du pétrole ou la clarification des eaux usées. Ce phénomène, aussi appelé hétéroagrégation, est l'agglomération irréversible, en milieu liquide, de particules dissimilaires en taille, en charge de surface ou en composition. Généralement, cette agglomération irréversible est induite par une interaction électrostatique.²⁶⁶

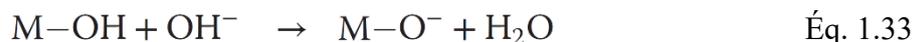
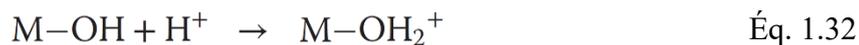
Un intérêt croissant se porte aujourd'hui sur l'application de l'hétérocoagulation pour la formation de divers composites : céramiques,²⁶⁷ polymère-céramique,²⁶⁸ polymères ou silice-polymère,^{269,270} etc. La modulation de la stabilité des particules obtenues par ce procédé d'hétérocoagulation est un enjeu majeur dans la production homogène et efficient du produit désiré.

La stabilité de particules chargées en solution dépend de divers facteurs et a été modélisée par Derjaguin, Landau, Vervy et Overbeek (théorie DLVO).²⁷¹ Cette théorie décrit les interactions (Van der Waals, électrostatiques) inter-particules dans une solution colloïdale ainsi que les interactions qui amènent à la stabilisation des particules ou, au contraire, à leur agrégation. Une extension de la théorie DLVO traite de l'hétérocoagulation.²⁷² Contrairement à l'homoagrégation (i.e. agrégation de particules identiques), les hétéroagrégats peuvent sédimenter ou bien rester stables en solution.²⁷³

Des études sont menées pour la compréhension des mécanismes mis en jeu, avec pour finalité la production de composites novateurs, à travers le simple mélange de particules ayant des charges de surface opposées.²⁷⁴⁻²⁷⁹ Dans un milieu aqueux, la plupart des matériaux possèdent une charge de surface. Cela est notamment le cas des oxydes métalliques tels que le ZnO. La charge de surface dans l'eau est pH-dépendante et est régie par la présence de groupements hydroxyles à la surface des oxydes. Ces groupements hydroxyles sont formés à la surface de ces oxydes suite à l'adsorption dissociative de l'eau (Éq. 1.31).



En acidifiant le milieu aqueux ou en le basifiant, il est possible de protoner ou déprotoner les groupements hydroxyles (Éq. 1.32 et Éq. 1.33).



Un point particulier caractérise alors la surface de l'oxyde métallique en question : le point de charge nulle (PCN), qui se définit comme étant le pH auquel la charge de surface est nulle (i.e. autant de $M-OH_2^+$ que de $M-O^-$ à la surface, en faisant l'hypothèse qu'il n'y a pas d'adsorption d'autres ions que H^+/OH^-). Si $pH < PCN$, alors la charge de surface est positive alors que si le $pH > PCN$, elle est négative. Le Tableau 1.8 regroupe les points de charge nulle des oxydes les plus courants.

Tableau 1.8. Points de charge nulle de quelques oxydes.^{280,281}

Oxyde	Point de charge nulle
SiO ₂	2
TiO ₂	6
Fe ₃ O ₄	6,5
ZnO	9
γ-Al ₂ O ₃	9
MgO	12

Afin que des hétéroagrégats se forment à travers le mélange de deux oxydes différents, la différence de PCN doit être la plus grande possible. Bien sûr, il est également possible de moduler la charge de surface à travers l'adsorption de ligands de nature variée. Upendar et al. ont entrepris la réalisation d'hétéroagrégats en mélangeant des sphéroïdes d'hématite (249,1 nm x 52,9 nm) avec des nanoparticules de silice (50 nm), dans l'eau à pH 6,5. Les nanoparticules de silice ont un PCN de ~ 2 alors que les sphéroïdes d'hématite ont un PCN à ~ 8,5.²⁷⁷ Dans l'eau à pH 6,5, la silice et l'hématite présentent respectivement une charge de surface négative et positive.

La Figure 1.57 montre que des hétéroagrégats se forment bien sous ces conditions. Par ailleurs, en augmentant les rapports de mélange silice/hématite (en terme de surface) de 0,2 à 4,6, le nombre de nanoparticules de silice par sphéroïde d'hématite augmente. Il est également observé que, pour saturer la surface en nanoparticules de silice, un excès relativement

conséquent est introduit dans le mélange. Cependant, le risque en élevant la quantité de nanoparticules de silice dans le mélange est de promouvoir leur homoagrégation.

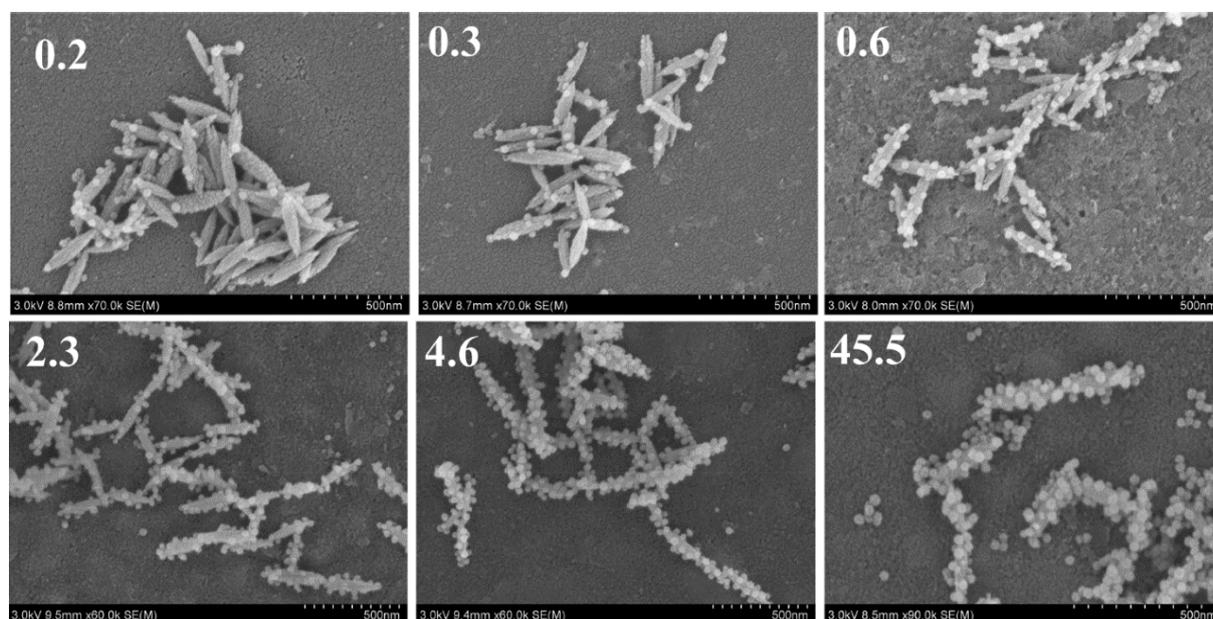


Figure 1.57. Images MEB de nanoparticules de silice (diamètre 37 nm) adsorbées sur des sphéroïdes d'hématite (dimensions 249 nm x 52 nm) par interaction électrostatique, à pH 6,5. Les valeurs reportées en haut à gauche de chaque clichés sont les rapport de surface (SiO₂/Fe₂O₃).²⁷⁷

De manière similaire, Li et al. ont produit des hétéroagrégats de Cu₂S@ZnO en mélangeant, dans l'eau, des microfleurs de Cu₂S négativement chargées à la surface (suite à l'adsorption de polyéthylèneimine) avec des nanoparticules de ZnO de ~ 20 nm positivement chargées.²⁸² Les composites obtenus montrent une activité photocatalytique intéressante, sous une irradiation solaire simulée, pour la dégradation de colorants.

L'hétérocoagulation est également réalisable entre une particule chargée et une autre neutre. Cette approche a été utilisée, par exemple, pour recouvrir des particules de polystyrène non chargées par des particules de polystyrène fonctionnalisées porteuses d'une charge positive. Le moteur de cette hétérocoagulation serait l'interaction hydrophobe entre les deux surfaces.²⁶⁴ L'hétérocoagulation a également été utilisée pour décorer des particules micrométriques de polymère avec des particules nanométriques de silice, les deux types de particules interagissant entre elles par liaison hydrogène.²⁶⁵

En outre, le milieu pour réaliser l'hétérocoagulation n'est pas nécessairement l'eau. Ainsi, Chapman et al. ont réalisé la préparation de Fe₃O₄-SiO₂-GNR (nanobâtonnet d'or GNR ayant une taille de 94 nm x 24 nm, enrobé d'une couche de silice de 19 nm et de nanoparticules

de Fe_3O_4 de 7 nm) à travers le mélange de GNR@SiO_2 dispersés dans l'éthanol avec les nanoparticules magnétiques dispersées dans l'hexane (Figure 1.58).²⁸⁵

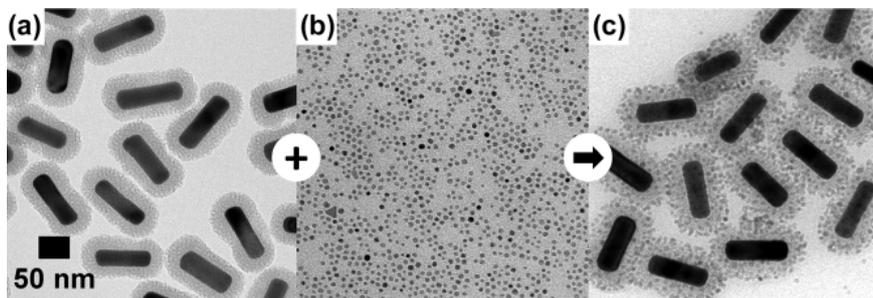


Figure 1.58. Images MET de (a) GNR@SiO_2 , (b) nanoparticules de Fe_3O_4 et (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-GNR}$.²⁸⁵

Wu et al. ont, quant à eux, synthétisé des hétéroagrégats à partir du mélange de microparticules de polymères (diamètre ~ 173 nm) dispersées dans l'acétone/méthanol avec une solution éthanolique de nanoparticules de ZnO ayant un diamètre de ~ 8 nm (Figure 1.59).²⁸⁶

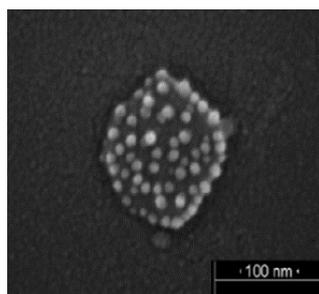


Figure 1.59. Image MEB des hétéroagrégats de particules poly(acide amique) et de nanoparticules de ZnO.²⁸⁶

La formation d'une liaison covalente entre les deux types de particules peut être utilisée pour s'assurer de l'irréversibilité de l'agglomération. Ainsi des particules de maghémite recouvertes d'une coquille de silice fonctionnalisée par des silanes aldéhyde ont été ancrées à la surface de particules de silice fonctionnalisée par des silanes amines par formation de liaisons amide.²⁷⁶ De manière similaire, l'interaction chimique forte entre les thiols et l'or a été utilisée pour décorer de nanoparticules d'or des particules magnétiques recouvertes d'une couche de silice fonctionnalisée avec de liaison -SH.²⁸⁷

Remarquons que dans les exemples décrits ci-dessous, l'hétérocoagulation met en pratique deux types de particules dont la taille est très différente. Cela s'explique par le fait que des hétéroagrégats colloïdaux ne s'obtiennent que si cette condition est respectée. En effet, lorsque la taille des deux populations de particules est similaire, l'adsorption de l'une sur l'autre est aléatoire et conduit à la formation de précipité (Figure 1.60).²⁶⁹

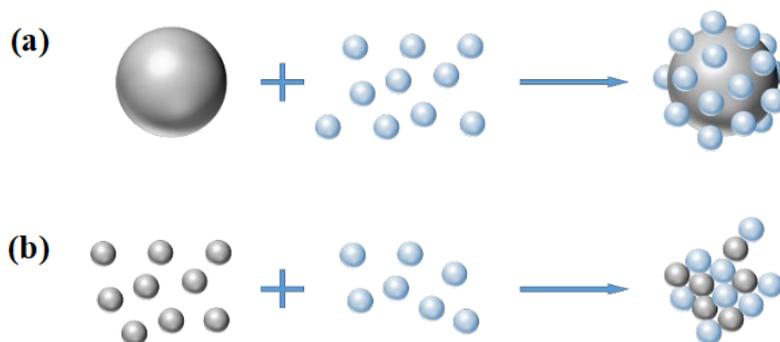


Figure 1.60. Illustration de la formation d'hétéroagrégats, si la taille des deux populations de particules est (a) différente et (b) similaire.

Un avantage de la préparation de composites par hétérocoagulation est que les hétéroagrégats s'obtiennent rapidement, pour ne pas dire instantanément, après mélange des particules dissimilaires dans les conditions ambiantes de température. La cinétique d'hétérocoagulation peut légèrement être modifiée à travers l'ajout d'électrolytes. Par ailleurs, l'ajout d'électrolyte permet de moduler la compacité des adsorbats déposés à la surface des adsorbants, en écrantant les forces répulsives de la double couche électrique entre adsorbats.

Partie 6

Nanocomposites UCNP@semi-conducteur

Depuis quelques années, la combinaison d'une UCNP avec un semi-conducteur est utilisée dans des applications biomédicales. Les UCNP peuvent émettre de la lumière UV et visible sous irradiation proche IR. Ce rayonnement présente l'avantage de posséder une meilleure profondeur de pénétration dans les tissus biologiques que les rayonnements de plus haute énergie. La combinaison UCNP-semi-conducteur permet, par exemple, de former, dans les tissus biologiques, des espèces réactives de l'oxygène sous excitation proche IR (Figure 1.61).

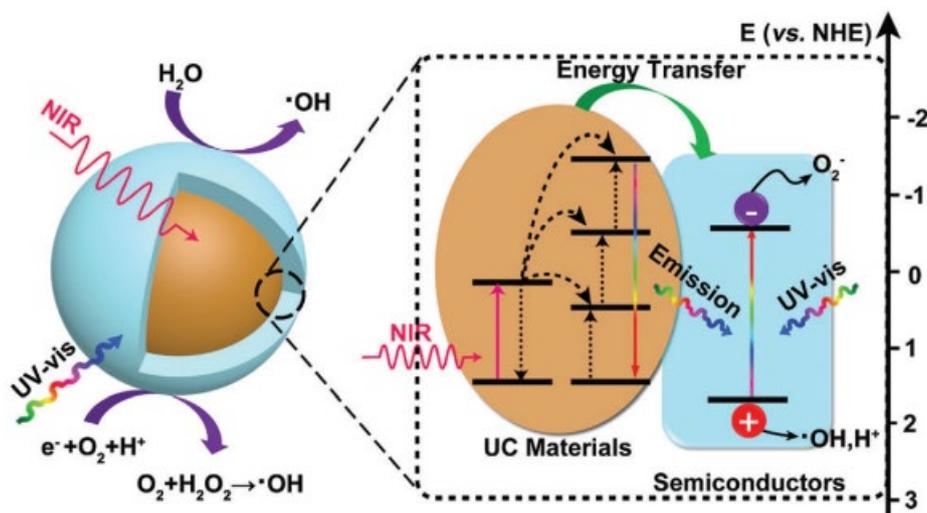


Figure 1.61. Illustration du mécanisme de formation d'espèces réactives de l'oxygène, sous rayonnement proche IR, de UCNP@semi-conducteur.⁶⁸

Le mécanisme de formation des espèces réactives de l'oxygène au sein des UCNP@semi-conducteur est le suivant. Premièrement, l'excitation proche IR activant le phénomène d'upconversion dans les UCNP conduit à la formation de photons ayant une énergie supérieure (lumière visible ou UV par la somme de 4 ou 5 photons). Les excitons résultants migrent ensuite vers la coquille de semi-conducteur, à la fois par réabsorption des photons émis et selon un transfert d'énergie par résonance de fluorescence (FRET).²⁸⁸⁻²⁹⁰

L'activation des semi-conducteurs a alors lieu, conduisant à la génération des espèces réactives de l'oxygène.

En photocatalyse, l'application de UCNP@semi-conducteur est émergente pour tirer profit des rayonnements proches IR (majoritaires dans le spectre solaire, Figure 1.62), alors que les semi-conducteurs conventionnels ne sont actifs que sous lumière UV et visible. L'objectif à terme pour la photocatalyse est l'emploi d'une excitation solaire dont l'irradiance dans le proche IR est faible (e.g. $\sim 7 \times 10^{-5} \text{ W/cm}^2$ à une masse d'air de 1,5). Or, les émissions actuelles de lumières UV et visible par les UCNPs ne sont considérables que sous excitation laser à 980 nm ayant des irradiances élevées (quelques W/cm^2 à minima).

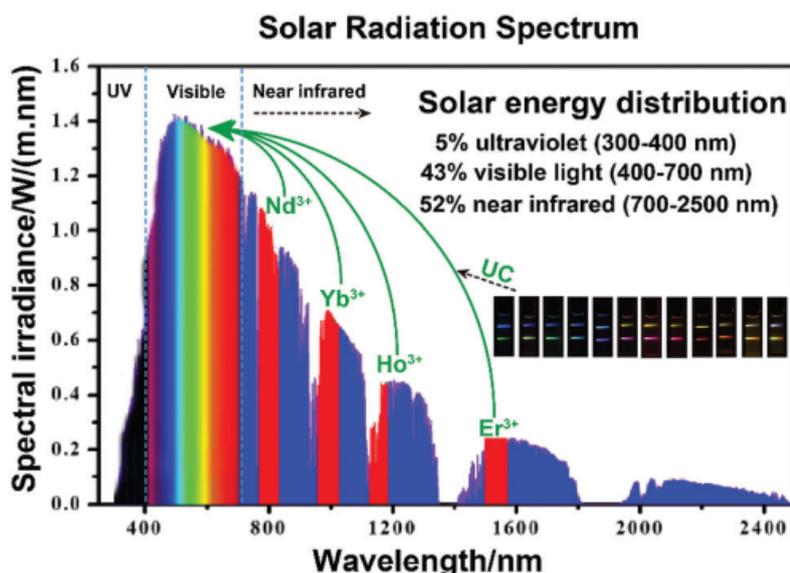


Figure 1.62. Illustration schématique de l'avantage de la conversion de rayonnements proche IR par les lanthanides.⁶⁸

Cependant, les travaux récents de Purohit et al. indiquent que cette limite à l'utilisation du phénomène d'upconversion en photocatalyse solaire pourrait être contournée. Ces auteurs ont en effet pu observer, en utilisant une excitation solaire simulée (avec filtre passe-haut à 440 nm) de relativement faible irradiance, une luminescence dans l'UV à 360 nm des $\text{LiYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$, alors qu'aucune luminescence dans l'UV n'est détectée sous irradiation proche IR d'irradiance similaire (Figure 1.63). Il s'agit en fait d'un phénomène un peu différent puisque la luminescence améliorée dans l'UV sous l'excitation solaire simulée résulte d'un mécanisme d'upconversion linéaire, impliquant un photon de lumière bleue et un photon d'énergie proche IR, tous deux apportés par la large gamme spectrale de l'excitation solaire.²⁹¹

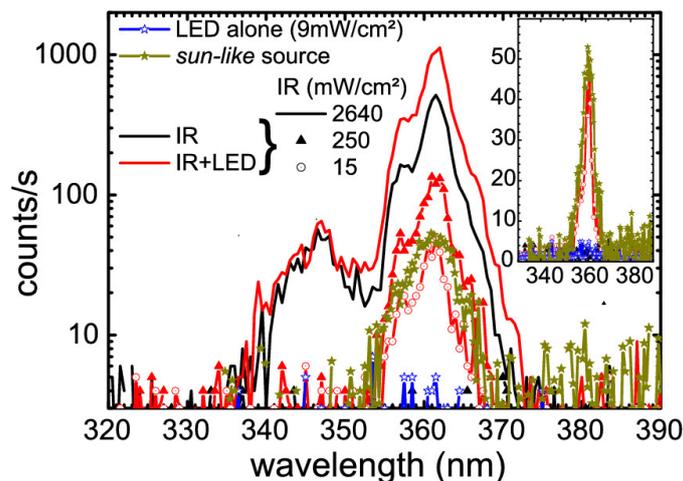


Figure 1.63. Spectres d'émission de $\text{LiYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ sous une excitation à 973 nm et à 460 nm simultanée (en traits rouges, IR+LED), sous une illumination à 460 nm seule (en traits bleus, LED) ou sous excitation à 973 nm seule à différentes irradiances (en traits noirs). Le spectre en trait vert étoilé représente l'émission d'UV observée sous une irradiation solaire simulée.²⁹¹

Pour ces diverses raisons, que ce soit pour des applications biomédicales ou bien photocatalytiques, il existe dans la bibliographie des exemples de composites $\text{UCNP@semi-conducteur}$.

1.6.1. Systèmes existants

Les composites NaYF_4 co-dopés@semi-conducteur sont variés : $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}@\text{MoS}_2$, $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}-g-\text{C}_3\text{N}_4$, $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}@\text{CdS}$, etc. Bien sûr, les deux composites les plus courants sont $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}@\text{TiO}_2$ et $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}@\text{ZnO}$, puisque TiO_2 et ZnO sont les semi-conducteurs les plus efficaces dans la production d'espèces réactives de l'oxygène.^{68,292,293}

De nombreux exemples de photocatalyseurs UCNP@TiO_2 ou UCNP@ZnO existent pour la remédiation de polluants dans l'eau (Tableau 1.9, page 80). À la lecture du tableau, il en ressort que les conditions dans lesquelles les tests photocatalytiques sont menés ne sont pas complètement précisées par les auteurs. En effet, des informations portant sur les conditions d'illumination ne sont pas rapportées. Généralement, la puissance du laser ou la densité de puissance du laser est décrite mais le diamètre du laser ou le volume de solution irradié par le laser ne l'est pas. Face à ce manque d'informations, les performances photocatalytiques des différents systèmes ne peuvent alors pas être comparées.

Tableau 1.9. Performance photocatalytique de divers UCNP@semi-conducteur sous irradiation laser à 980 nm.

UCNP	@SiO ₂	@semi-conducteur	Puissance laser 980 nm (W)	Densité de puissance (W/cm ²)	Molécule à dégrader*	C(composite) (mg/mL) / C(polluant) (ppm)	V (mL)	Temps (h) (% dégradé)	Réf.
β-NaYF ₄ :Yb,Tm (150x100 nm ²)	30 nm	TiO ₂ (20 nm)		300-1500	RhB	1 / 4,8	10	6 (90 %)	294
β-NaYF ₄ :Yb,Tm (1,5x0,2 μm ²)		TiO ₂	1,5		MB	10 / 5	1	12 (90%)	295
β-NaYF ₄ :Yb,Tm (12x3,5 μm ²)		TiO ₂ (120 nm)	1		RhB	10 / 10	0,5	24 (76%)	296
β-NaYF ₄ :Yb,Tm (3,2x1 μm ²)		TiO ₂	0,5		CV	2,5 / 5	2	14 (70%)	297
α-NaYF ₄ :Yb,Tm (50 nm)		ZnO (50 nm)			RhB	0,5 / 20	2	30 (70%)	298
β-NaYF ₄ :Yb,Tm (28 nm)		ZnO (5 nm)		10	MB	1 / 15	0,5	25 (69%)	299
α-NaYF ₄ :Yb,Tm (25 nm)		TiO ₂		10	MB	1 / 15	0,5	14 (65%)	288
β-NaYF ₄ :Yb,Tm (15-25 nm)		ZnO (300-500 nm)		2	RhB	1 / 20	0,5	30 (65%)	289
α-NaYF ₄ :Yb,Tm (100 nm)		TiO ₂	2		MB	1 / 10	5	12 (41%)	300
α-NaYF ₄ :Yb,Tm (70 nm)		TiO ₂			RhB	0,2 / 10	100	9 (39%)	301
NaYF ₄ :Yb,Tm (8x2 μm ²)		TiO ₂ (100 nm)		2	MB	1 / 15	0,5	50 (37%)	302
β-NaYF ₄ :Yb,Tm (30 nm)		TiO ₂ (10 nm)	3		RhB	3,33 / 40	3	2,5 (35%)	303
β-NaYF ₄ :Yb,Tm (2x0,3 μm ²)		TiO ₂ (40 nm)			RhB	2 / 4,8	10	1 (22%)	304
α-NaYF ₄ :Yb,Tm (100 nm)		TiO ₂	2		Phénol	1 / 20	5	12 (20%)	300
β-NaYF ₄ :Yb,Tm (2x0,3 μm ²)		TiO ₂ (40 nm)			Phénol	2 / 0,94	10	1 (17%)	304
β-NaYF ₄ :Yb,Tm (30 nm)	10 nm	ZnO		0,05	RhB	1 / 9,6	50	7 (17%)	259
β-NaGdF ₄ :Yb,Tm (20 nm)		TiO ₂	0,3		MB	2 / 15	1	7 (12%)	305
β-NaYF ₄ :Yb,Tm (30 nm) @β-NaYF ₄ :Yb,Nd (10 nm)		TiO ₂ (10 nm)	3		RhB	3,33 / 40	3	2,5 (85%)	303
β-NaYF ₄ :Yb,Er (150x100 nm ²)	30 nm	TiO ₂ (20 nm)		300-1500	RhB	1 / 4,8	10	6 (85%)	294

* RhB = Rhodamine B, CV = Crystal violet, MB = Bleu de méthylène, MO = Méthylorange

L'un des composites les plus efficaces, sous rayonnement laser à 980 nm, est celui synthétisé par Wang et al. : $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$.²⁹⁴ Le cœur d'upconversion a une taille de 150 nm x 100 nm et est enrobé d'une couche de silice épaisse de 30 nm puis d'une coquille de TiO_2 de 20 nm (Figure 1.64). La Figure 1.65 montre les spectres de photoluminescence de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ dispersés dans le cyclohexane, et ceux de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}@\text{SiO}_2$ ainsi que $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ dispersées dans l'eau. Il est remarqué que $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ émet dans l'UV et dans le visible, avec des émissions dans l'UV à 345 nm et 360 nm qui sont suffisamment énergétiques pour activer le TiO_2 .

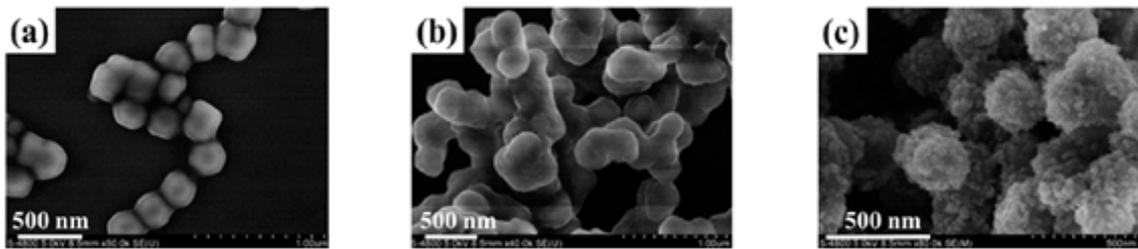


Figure 1.64. Illustration de la synthèse de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ réalisée par Wang et al. et images MEB de (a) $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}@\text{SiO}_2$, (b) $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ -amorphe, $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$.²⁹⁴

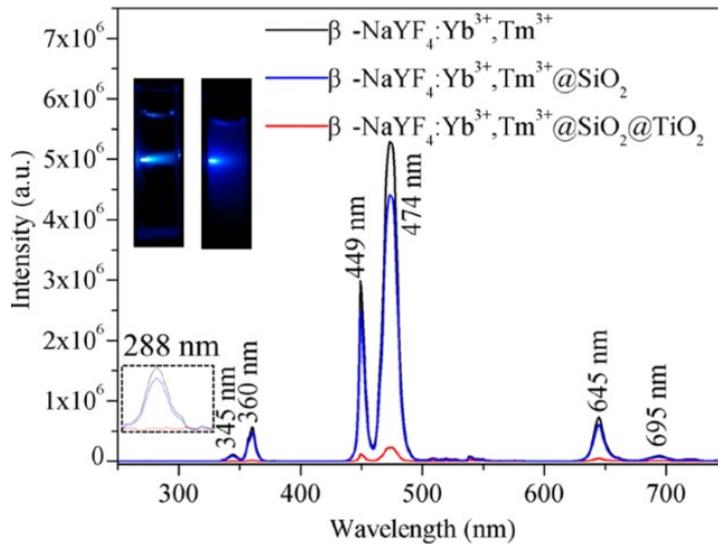


Figure 1.65. Spectre de photoluminescence de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ dispersés dans le cyclohexane, et $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}@\text{SiO}_2$ ainsi que $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ dispersées dans l'eau, sous une irradiation laser 980 nm. Images insérées de la solution de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ (gauche) et $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ (droite) sous irradiation laser.²⁹⁴

La perte en luminescence d'upconversion suite à la formation de la coquille de silice reste modérée. Cela indique que la présence de la couche de silice, même épaisse, n'a pas un impact négatif notable sur la luminescence d'upconversion (de fait, la baisse observée entre

$\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ et $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}@\text{SiO}_2$ est à relativiser puisque la mesure pour les $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ est faite dans le cyclohexane, un solvant plus favorable que l'eau à l'upconversion). Par contre, quand la couche de semi-conducteur est ajoutée ($\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$), l'intensité de toutes les bandes d'émission diminue grandement. La décroissance des intensités des bandes est liée à la forte diffusion de la solution de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ (voir images insérées dans la Figure 1.65). Mais il est supposé que la diminution des intensités des bandes dans l'UV et dans le visible est en partie due à l'absorption ou au transfert d'énergie de celles-ci au TiO_2 .

Les composites $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ présentent bien une activité photocatalytique sous irradiation laser 980 nm (Figure 1.66a). L'influence de la densité de puissance du laser 980 nm, sur les propriétés photocatalytiques, a été étudiée. Il a été montré qu'en augmentant la densité de puissance du laser de 300 à 1500 W/cm^2 , la dégradation du colorant (Rhodamine B) est meilleure (Figure 1.66b). Cependant, comme dans la plupart des exemples décrit dans le Tableau 1.9, aucune information sur le diamètre du laser illuminant la solution n'est précisée. Il n'est donc pas possible de savoir quel volume de la solution est éclairé par le faisceau laser.

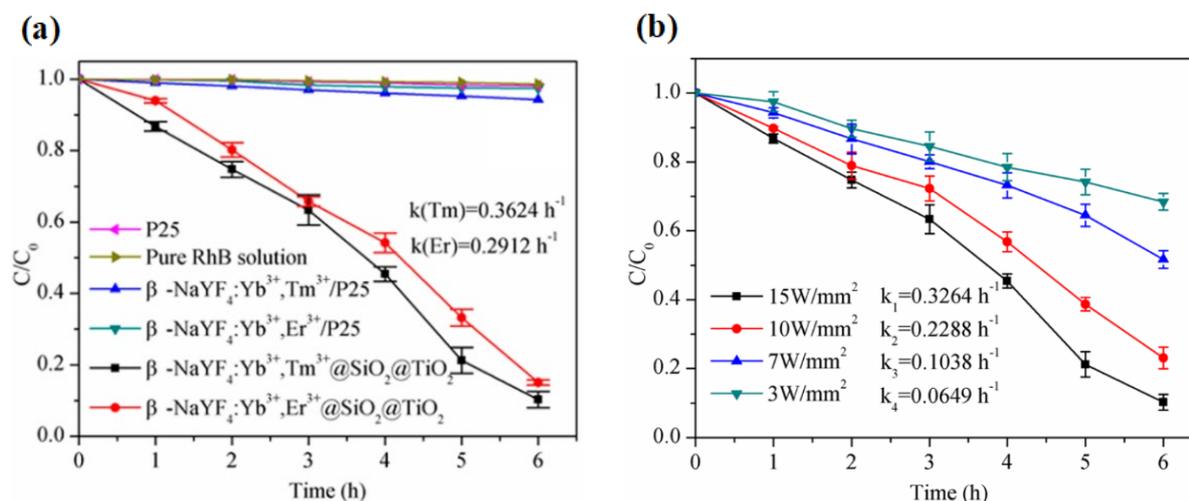


Figure 1.66. (a) Activités photocatalytiques de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ et des échantillons contrôles sous une irradiation laser 980 nm et une irradiance de 15 W/cm^2 . (b) Performances photocatalytiques de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ sous différentes irradiances du laser 980 nm.²⁹⁴

Il est également noté que le mélange de TiO_2 P25, le meilleur photocatalyseur commercial, avec $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ ne présente pas d'activité photocatalytique considérable. Ainsi, il peut être estimé que l'enrobage du semi-conducteur à la surface d'UCNPs est nécessaire pour optimiser le transfert d'énergie entre les deux composantes.

1.6.2. Limites actuelles

Bien que les travaux présentés par Wang et al. soient prometteurs, diverses contraintes se présentent dans l'application de UCNP@semi-conducteur pour la remédiation d'eaux usées. Tout d'abord, le rendement d'upconversion est faible, surtout dans l'UV. Il est donc intéressant d'introduire à la place de ces nanoparticules, des UCNPs dont l'émission d'UV est fortement favorisée par rapport aux autres.

Ensuite, la diffusion des rayonnements proches IR induite par des composites de taille micrométrique, en conduisant à une forte diminution de la densité de puissance laser reçue par les particules éclairées par le faisceau, affaiblit fortement le rendement d'upconversion et donc la génération in-situ de lumière UV. La préparation de suspensions colloïdales stables de composites de dimension nanométrique est donc hautement souhaitable. Cela permettra dans le même temps d'augmenter la surface spécifique du photocatalyseur nanocomposite.

La morphologie des photocatalyseurs composites doit également être considérée afin que le transfert d'énergie entre l'UCNP et le semi-conducteur soit optimal.

Partie 7

Objectifs du projet

La dépollution photocatalytique des eaux usées est attrayante car elle permet une minéralisation complète des polluants organiques persistants, en utilisant un semi-conducteur en théorie recyclable à l'infini. Cependant, les deux semi-conducteurs les plus couramment utilisés (TiO_2 et ZnO), sont actifs sous une excitation par une lumière UV. Cela pose un problème car ces photocatalyseurs sont rendus peu performants en raison de l'absorption de la lumière UV par les polluants organiques persistants (e.g. HAPs).

Des nanomatériaux novateurs, particules d'upconversion, sont capables d'émettre, dans la solution, de la lumière UV et visible sous rayonnement proche IR. Par ailleurs, les polluants organiques persistants sont transparents à la lumière proche IR. L'objectif d'ensemble de ce projet est alors de tirer avantage de cette particularité pour (1) générer in-situ de la lumière UV avec les UCNPs à travers une illumination proche IR, (2) exciter le photocatalyseur en surface, (3) finalement induire une activité photocatalytique et dégrader, par exemple, les HAPs (Figure 1.67).

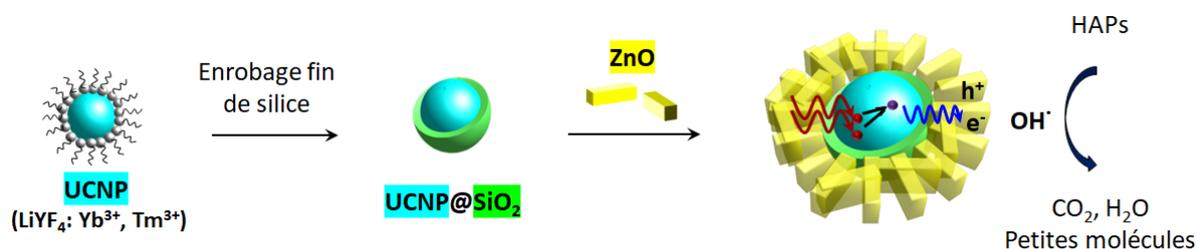


Figure 1.67. Illustration des objectifs du projet.

Dans la conception du photocatalyseur nanocomposite, le choix s'est porté sur l'utilisation de $\text{LiYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$. Le choix s'est porté sur ce cœur d'upconversion parce que la matrice LiYF_4 conduit à un meilleur rendement d'upconversion que les matrices NaYF_4 ³⁰⁶ et favorise la production de rayonnement UV.¹⁰⁵ La synthèse de ces cœurs d'upconversion sera

réalisée par décomposition thermique car elle conduit à la production d'UCNPs hautement cristallines, favorisant ainsi leur luminescence.

Une fois synthétisées, les nanoparticules de $\text{LiYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ seront enrobées d'une couche de silice fine, dense et homogène. Cette couche a plusieurs utilités puisqu'elle permet : (1) d'isoler le cœur d'upconversion du milieu environnant, (2) de limiter les phénomènes de désexcitation de surface des UCNPs au contact de l'eau et (3) de servir de couche d'accroche à la formation du semi-conducteur choisi. La méthode d'enrobage de silice par microémulsion en phase inverse sera privilégiée parce que les UCNPs produits par décomposition thermique sont hydrophobes (présence de ligands oléates à leur surface) et que cette méthode permet un enrobage ultrafin et homogène. L'enrobage de silice à travers une méthode de Stöber modifiée a également été réalisé en comparaison.

La dernière étape de synthèse concerne la formation d'une coquille de ZnO à la surface des $\text{LiYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}@\text{SiO}_2$. Le choix s'est porté sur le ZnO pour le semi-conducteur car il présente des caractéristiques parfois supérieures au TiO_2 . Ajouté à cela, la synthèse de ZnO est très modulable et variée contrairement au TiO_2 , aboutissant à la possibilité de former des morphologies multiples et le point de charge nulle de ZnO ($\text{PCN} \approx 9$) est favorable à son hétérocoagulation avec la silice ($\text{PCN} \approx 2$). Parmi les méthodes de synthèse appliquées à l'enrobage de $\text{LiYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}@\text{SiO}_2$ par du ZnO, la synthèse hydrothermale assistée par micro-ondes ainsi que l'hétérocoagulation ont été privilégiées en raison de la rapidité de préparation et de la simplicité de leur mise en œuvre.

Les nanocomposites $\text{LiYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ seront caractérisés d'un point de vue morphologiques, optiques, électroniques et photocatalytiques (sous rayonnement UV et sous rayonnement proche IR) pour apporter, à chaque étape, une compréhension des relations structure-propriété.

Références

1. United Nations. *World Population Prospects 2019: Highlights*. 1–38 (2019).
2. United Nations. *World Urbanization Prospects: The 2018 Revision*. 1–71 (2019).
3. United Nations Educational Scientific and Cultural Organization. *Water for a Sustainable World*. 10–67 (2015).
4. United Nations Educational Scientific and Cultural Organization. *Wastewater: The Untapped Resource*. 16–85 (2017).
5. Kristensen, P., Whalley, C. & Klančnik, K. *European Waters Assessment of Status and Pressures*. 11–48 <https://www.eea.europa.eu/publications/state-of-water> (2018).
6. Organisation for Economic Co-operation and Development. *Diffuse Pollution, Degraded Waters: Emerging Policy Solutions*. (OECD Publishing, 2017). doi:10.1787/9789264269064-en.
7. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Substance Priority List. <https://www.atsdr.cdc.gov/spl/resources/index.html> (2020).
8. Forsgren, A. J. *Wastewater Treatment: Occurrence and Fate of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. (CRC Press, 2015). doi:10.1201/9781351229128.
9. Alegbeleye, O. O., Opeolu, B. O. & Jackson, V. A. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: A Critical Review of Environmental Occurrence and Bioremediation. *Environ. Manag.* **60**, 758–783 (2017).
10. Rubio-Clemente, A., Torres-Palma, R. A. & Peñuela, G. A. Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Aqueous Environment by Chemical Treatments: A Review. *Sci. Total Environ.* **478**, 201–225 (2014).
11. International Agency for Research on Cancer. *Some Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and some Related Exposures*. vol. 92 (WHO, 2010).
12. Environmental Protection Agency. List of Priority Substances - 16 PAHs. https://iaspub.epa.gov/sor_internet/registry/substreg/substance/details.do?displayPopup=&id=6012 (1970).
13. Keith, L. H. The Source of U.S. EPA's Sixteen PAH Priority Pollutants. *Poly. Arom. Comp.* **35**, 147–160 (2015).
14. Yalkowsky, S. H., He, Y., Jain, P., He, Y. & Jain, P. *Handbook of Aqueous Solubility Data*. (CRC Press, 2016). doi:10.1201/EBK1439802458.
15. Verbruggen, E. M. J. *Environmental Risk Limits for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: For Direct Aquatic, Benthic, and Terrestrial Toxicity*. 21–84 <https://rivm.openrepository.com/handle/10029/259747> (2012).
16. World Health Organization. A Global Overview of National Regulations and Standards for Drinking Water Quality. http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/national-regulations-and-standards-for-drinking-water-quality/en/ (2018).

17. Mojiri, A., Zhou, J. L., Ohashi, A., Ozaki, N. & Kindaichi, T. Comprehensive Review of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water: Sources, their Effects and Treatments. *Sci. Total Environ.* **696**, 133971 (2019).
18. European Environment Agency. *Industrial Wastewater Treatment: Pressures on Europe's Environment*. 10–57 <https://data.europa.eu/doi/10.2800/496223> (2019).
19. Zhang, X. *et al.* The Fate and Enhanced Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Wastewater and Sludge Treatment System: A Review. *Crit. Rev. in Environ. Sci. and Technol.* **49**, 1425–1475 (2019).
20. Kronenberg, M., Trably, E., Bernet, N. & Patureau, D. Biodegradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Using Microbial Bioelectrochemical Systems to Overcome an Impasse. *Environ. Pollut.* **231**, 509–523 (2017).
21. Koppenol, W. H., Stanbury, D. M. & Bounds, P. L. Electrode Potentials of Partially Reduced Oxygen Species, from Dioxygen to Water. *Free Radic. Biol. and Med.* **49**, 317–322 (2010).
22. Armstrong, D. A. *et al.* Standard Electrode Potentials Involving Radicals in Aqueous Solution: Inorganic Radicals. *Pure Appl. Chem.* **87**, 1139–1150 (2015).
23. Oturan, M. A. & Aaron, J.-J. Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **44**, 2577–2641 (2014).
24. Kabra, K., Chaudhary, R. & Sawhney, R. L. Treatment of Hazardous Organic and Inorganic Compounds through Aqueous-Phase Photocatalysis: A Review. *Ind. Eng. Chem. Res.* **43**, 7683–7696 (2004).
25. Blake, D. M. *Bibliography of Work on the Heterogeneous Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air*. 272 (2001).
26. Bajorowicz, B. *et al.* Application of Metal Oxide-based Photocatalysis. in *Metal Oxide-Based Photocatalysis* 211–340 (Elsevier, 2018). doi:10.1016/B978-0-12-811634-0.00004-4.
27. Belver, C., Bedia, J., Gómez-Avilés, A., Peñas-Garzón, M. & Rodríguez, J. J. Semiconductor Photocatalysis for Water Purification. in *Nanoscale Materials in Water Purification* 581–651 (Elsevier, 2019). doi:10.1016/B978-0-12-813926-4.00028-8.
28. Ibhaddon, A. & Fitzpatrick, P. Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. *Catalysts* **3**, 189–218 (2013).
29. IUPAC. Compendium of Chemical Terminology - Definition of Photocatalysis. <http://goldbook.iupac.org/terms/view/P04580> doi:10.1351/goldbook.P04580.
30. Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M. I., Blanco, J. & Gernjak, W. Decontamination and Disinfection of Water by Solar Photocatalysis: Recent Overview and Trends. *Catal. Today* **147**, 1–59 (2009).
31. Wang, X., Wang, F., Sang, Y. & Liu, H. Full-Spectrum Solar-Light-Activated Photocatalysts for Light-Chemical Energy Conversion. *Adv. Energy Mater.* **7**, 1700473 (2017).
32. Bora, L. V. & Mewada, R. K. Visible/Solar Light Active Photocatalysts for Organic Effluent Treatment: Fundamentals, Mechanisms and Parametric Review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **76**, 1393–1421 (2017).

33. Yang, X. & Wang, D. Photocatalysis: From Fundamental Principles to Materials and Applications. *ACS Appl. Energy Mater.* **1**, 6657–6693 (2018).
34. Linsebigler, L., Lu, G. & Yates, J. T. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chem. Rev.* **95**, 735–758 (1995).
35. Shockley, W. & Read, W. T. Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons. *Phys. Rev.* **87**, 835–842 (1952).
36. Weng, B., Qi, M.-Y., Han, C., Tang, Z.-R. & Xu, Y.-J. Photocorrosion Inhibition of Semiconductor-Based Photocatalysts: Basic Principle, Current Development, and Future Perspective. *ACS Catal.* **9**, 4642–4687 (2019).
37. Ahmed, S., Rasul, M. G., Brown, R. & Hashib, M. A. Influence of Parameters on the Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Pesticides and Phenolic Contaminants in Wastewater: A Short Review. *J. Environ. Manage.* **92**, 311–330 (2011).
38. Lee, K. M., Lai, C. W., Ngai, K. S. & Juan, J. C. Recent Developments of Zinc Oxide based Photocatalyst in Water Treatment Technology: A Review. *Water Res.* **88**, 428–448 (2016).
39. Xie, S., Zhang, Q., Liu, G. & Wang, Y. Photocatalytic and Photoelectrocatalytic Reduction of CO₂ using Heterogeneous Catalysts with Controlled Nanostructures. *Chem. Commun.* **52**, 35–59 (2016).
40. Zhu, T. & Gao, S.-P. The Stability, Electronic Structure, and Optical Property of TiO₂ Polymorphs. *J. Phys. Chem. C* **118**, 11385–11396 (2014).
41. Jia, J., Yamamoto, H., Okajima, T. & Shigesato, Y. On the Crystal Structural Control of Sputtered TiO₂ Thin Films. *Nanoscale Res. Lett.* **11**, 324 (2016).
42. Liang, S., Xiao, K., Mo, Y. & Huang, X. A Novel ZnO Nanoparticle Blended Polyvinylidene Fluoride Membrane for Anti-irreversible Fouling. *J. Membr. Sci.* **394–395**, 184–192 (2012).
43. Baruah, S. & Dutta, J. Hydrothermal Growth of ZnO Nanostructures. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **10**, 013001 (2009).
44. Degen, A. & Kosec, M. Effect of pH and Impurities on the Surface Charge of Zinc Oxide in Aqueous Solution. *J. Eur. Ceram.* **20**, 667–673 (2000).
45. Bian, S.-W., Mudunkotuwa, I. A., Rupasinghe, T. & Grassian, V. H. Aggregation and Dissolution of 4 nm ZnO Nanoparticles in Aqueous Environments: Influence of pH, Ionic Strength, Size, and Adsorption of Humic Acid. *Langmuir* **27**, 6059–6068 (2011).
46. Fatehah, M. O., Aziz, H. A. & Stoll, S. Stability of ZnO Nanoparticles in Solution. Influence of pH, Dissolution, Aggregation and Disaggregation Effects. *J. Colloid Sci. Biotechnol.* **3**, 75–84 (2014).
47. Teke, A. *et al.* Excitonic Fine Structure and Recombination Dynamics in Single-crystalline ZnO. *Phys. Rev. B* **70**, 195207 (2004).
48. Pascual, J., Camassel, J. & Mathieu, H. Fine Structure in the Intrinsic Absorption Edge of TiO₂. *Phys. Rev. B* **18**, 5606–5614 (1978).
49. Kang, W. & Hybertsen, M. S. Quasiparticle and Optical Properties of Rutile and Anatase TiO₂. *Phys. Rev. B* **82**, 085203 (2010).

50. Look, D. C. *et al.* Electrical Properties of Bulk ZnO. *Solid State Commun.* **105**, 399–401 (1998).
51. Bak, T., Nowotny, M. K., Sheppard, L. R. & Nowotny, J. Mobility of Electronic Charge Carriers in Titanium Dioxide. *J. Phys. Chem. C* **112**, 12981–12987 (2008).
52. Quintana, M., Edvinsson, T., Hagfeldt, A. & Boschloo, G. Comparison of Dye-Sensitized ZnO and TiO₂ Solar Cells: Studies of Charge Transport and Carrier Lifetime. *J. Phys. Chem. C* **111**, 1035–1041 (2007).
53. Sakthivel, S. *et al.* Solar Photocatalytic Degradation of Azo Dye Comparison of Photocatalytic Efficiency of ZnO and TiO₂. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **77**, 65–82 (2003).
54. Kandavelu, V., Kastien, H. & Thampi, K. R. Photocatalytic Degradation of Isothiazolin-3-ones in Water and Emulsion Paints Containing Nanocrystalline TiO₂ and ZnO Catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* **48**, 101–111 (2004).
55. Li, Y. *et al.* Comparison of Dye Photodegradation and its Coupling with Light-to-Electricity Conversion over TiO₂ and ZnO. *Langmuir* **26**, 591–597 (2010).
56. Fatin, S. O., Lim, H. N., Tan, W. T. & Huang, N. M. Comparison of Photocatalytic Activity and Cyclic Voltammetry of Zinc Oxide and Titanium Dioxide Nanoparticles toward Degradation of Methylene Blue. *Int. J. Electrochem. Sci.* **7**, 9074–9084 (2012).
57. Tian, C. *et al.* Cost-effective Large-scale Synthesis of ZnO Photocatalyst with Excellent Performance for Dye Photodegradation. *Chem. Commun.* **48**, 2858 (2012).
58. Han, J., Liu, Y., Singhal, N., Wang, L. & Gao, W. Comparative Photocatalytic Degradation of Estrone in Water by ZnO and TiO₂ under Artificial UVA and Solar Irradiation. *Chem. Eng. J.* **213**, 150–162 (2012).
59. Leelavathi, A., Madras, G. & Ravishankar, N. Origin of Enhanced Photocatalytic Activity and Photoconduction in High Aspect Ratio ZnO Nanorods. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 10795 (2013).
60. Srikanth, B. *et al.* Recent Advancements in Supporting Materials for Immobilised Photocatalytic Applications in Wastewater Treatment. *J. Environ. Manage.* **200**, 60–78 (2017).
61. Fooker, U. & Liebezeit, G. Distinction of Marine and Terrestrial Origin of Humic Acids in North Sea Surface Sediments by Absorption Spectroscopy. *Mar. Geol.* **164**, 173–181 (2000).
62. Pikaev, A. K. New Data on Electron-beam Purification of Wastewater. *Radiat. Phys. Chem.* **65**, 515–526 (2002).
63. Malik, P. K. & Sanyal, S. K. Kinetics of Decolourisation of Azo Dyes in Wastewater by UV/H₂O₂ Process. *Sep. Purif. Technol.* **36**, 167–175 (2004).
64. Kariyajjanavar, P., Narayana, J. & Nayaka, Y. A. Degradation of Textile Wastewater by Electrochemical Method. *Hydrol. Curr. Res.* **2**, 1–7 (2011).
65. National Institute of Standards and Technology. *NIST* <https://www.nist.gov/>.
66. Auzel, F. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids. *Chem. Rev.* **104**, 139–174 (2004).

67. Zhang, F. *Photon Upconversion Nanomaterials*. (Springer Berlin Heidelberg, 2015). doi:10.1007/978-3-662-45597-5.
68. Tian, Q., Yao, W., Wu, W. & Jiang, C. NIR Light-activated Upconversion Semiconductor Photocatalysts. *Nanoscale Horiz.* **4**, 10–25 (2019).
69. Zhang, Q., Yang, F., Xu, Z., Chaker, M. & Ma, D. Are Lanthanide-doped Upconversion Materials Good Candidates for Photocatalysis? *Nanoscale Horiz.* **4**, 579–591 (2019).
70. Wilhelm, S. Perspectives for Upconverting Nanoparticles. *ACS Nano* **11**, 10644–10653 (2017).
71. Wang, F. & Liu, X. Recent Advances in the Chemistry of Lanthanide-doped Upconversion Nanocrystals. *Chem. Soc. Rev.* **38**, 976 (2009).
72. Friedman, H. G., Choppin, G. R. & Feuerbacher, D. G. The Shapes of the f Orbitals. *J. Chem. Educ.* **41**, 354 (1964).
73. Uh, H. & Petoud, S. Novel Antennae for the Sensitization of Near Infrared Luminescent Lanthanide Cations. *C. R. Chim.* **13**, 668–680 (2010).
74. Judd, B. R. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. *Phys. Rev.* **127**, 750–761 (1962).
75. Ofelt, G. S. Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions. *J. Chem. Phys.* **37**, 511–520 (1962).
76. Chan, E. M. Combinatorial Approaches for Developing Upconverting Nanomaterials: High-throughput Screening, Modeling, and Applications. *Chem. Soc. Rev.* **44**, 1653–1679 (2015).
77. Haase, M. & Schäfer, H. Upconverting Nanoparticles. *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 5808–5829 (2011).
78. Zhou, J., Liu, Q., Feng, W., Sun, Y. & Li, F. Upconversion Luminescent Materials: Advances and Applications. *Chem. Rev.* **115**, 395–465 (2015).
79. Mahalingam, V., Naccache, R., Vetrone, F. & Capobianco, J. A. Sensitized Ce³⁺ and Gd³⁺ Ultraviolet Emissions by Tm³⁺ in Colloidal LiYF₄ Nanocrystals. *Chem. Eur. J.* **15**, 9660–9663 (2009).
80. Shi, F. & Zhao, Y. Sub-10 nm and Monodisperse β-NaYF₄:Yb,Tm,Gd Nanocrystals with Intense Ultraviolet Upconversion Luminescence. *J. Mater. Chem. C* **2**, 2198–2203 (2014).
81. Li, Y. *et al.* Growth Phase Diagram and Upconversion Luminescence Properties of NaLuF₄:Yb³⁺/Tm³⁺/Gd³⁺ Nanocrystals. *RSC Adv.* **7**, 44531–44536 (2017).
82. Li, X., Zhang, F. & Zhao, D. Lab on Upconversion Nanoparticles: Optical Properties and Applications Engineering via Designed Nanostructure. *Chem. Soc. Rev.* **44**, 1346–1378 (2015).
83. Hübner, S. Trivalent Rare Earth Ions in a Phonon Field. in *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds* 115–135 (Elsevier, 1978). doi:10.1016/B978-0-12-360450-7.50009-4.
84. van Dijk, J. M. F. & Schuurmans, M. F. H. On the Nonradiative and Radiative Decay Rates and a Modified Exponential Energy Gap Law for 4f–4f Transitions in Rare-earth Ions. *J. Chem. Phys.* **78**, 5317–5323 (1983).

85. Chen, G., Yang, C. & Prasad, P. N. Nanophotonics and Nanochemistry: Controlling the Excitation Dynamics for Frequency Up- and Down-Conversion in Lanthanide-Doped Nanoparticles. *Acc. Chem. Res.* **46**, 1474–1486 (2013).
86. Krämer, K. W. *et al.* Hexagonal Sodium Yttrium Fluoride Based Green and Blue Emitting Upconversion Phosphors. *Chem. Mater.* **16**, 1244–1251 (2004).
87. Yin, A., Zhang, Y., Sun, L. & Yan, C. Colloidal Synthesis and Blue based Multicolor Upconversion Emissions of Size and Composition Controlled Monodisperse Hexagonal NaYF₄:Yb,Tm Nanocrystals. *Nanoscale* **2**, 953 (2010).
88. Kaiser, M. *et al.* Power-dependent Upconversion Quantum Yield of NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺ Nano- and Micrometer-sized Particles – Measurements and Simulations. *Nanoscale* **9**, 10051–10058 (2017).
89. Naccache, R., Vetrone, F., Mahalingam, V., Cuccia, L. A. & Capobianco, J. A. Controlled Synthesis and Water Dispersibility of Hexagonal Phase NaGdF₄:Ho³⁺,Yb³⁺ Nanoparticles. *Chem. Mater.* **21**, 717–723 (2009).
90. Ryu, J. *et al.* Facile Synthesis of Ultrasmall and Hexagonal NaGdF₄:Yb³⁺,Er³⁺ Nanoparticles with Magnetic and Upconversion Imaging Properties. *J. Phys. Chem. C* **114**, 21077–21082 (2010).
91. Cao, C., Qin, W. & Zhang, J. Study on up-conversion emissions of Yb³⁺/Tm³⁺ Co-doped GdF₃ and NaGdF₄. *Opt. Commun.* **283**, 547–550 (2010).
92. Wang, F., Wang, J. & Liu, X. Direct Evidence of a Surface Quenching Effect on Size-Dependent Luminescence of Upconversion Nanoparticles. *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 7456–7460 (2010).
93. Mahalingam, V., Vetrone, F., Naccache, R., Speghini, A. & Capobianco, J. A. Colloidal Tm³⁺/Yb³⁺-Doped LiYF₄ Nanocrystals: Multiple Luminescence Spanning the UV to NIR Regions via Low-Energy Excitation. *Adv. Mater.* **21**, 4025–4028 (2009).
94. Xue, X. *et al.* Size-dependent Upconversion Luminescence and Quenching Mechanism of LiYF₄:Er³⁺/Yb³⁺ Nanocrystals with Oleate Ligand Adsorbed. *Opt. Mater. Express* **3**, 989 (2013).
95. Maurizio, S. L., Tessitore, G., Mandl, G. A. & Capobianco, J. A. Luminescence Dynamics and Enhancement of the UV and Visible Emissions of Tm³⁺ in LiYF₄:Yb³⁺,Tm³⁺ Upconverting Nanoparticles. *Nanoscale Adv.* **1**, 4492–4500 (2019).
96. Shi, F., Wang, J., Zhai, X., Zhao, D. & Qin, W. Facile Synthesis of β-NaLuF₄:Yb/Tm Hexagonal Nanoplates with Intense Ultraviolet Upconversion Luminescence. *CrystEngComm* **13**, 3782 (2011).
97. Zhai, X., Liu, S., Zhang, Y., Qin, G. & Qin, W. Controlled Synthesis of Ultrasmall Hexagonal NaTm_{0.02}Lu_{0.98-x}Yb_xF₄ Nanocrystals with Enhanced Upconversion Luminescence. *J. Mater. Chem. C* **2**, 2037 (2014).
98. Renero-Lecuna, C. *et al.* Origin of the High Upconversion Green Luminescence Efficiency in β-NaYF₄:2%-Er³⁺,20%-Yb³⁺. *Chem. Mater.* **23**, 3442–3448 (2011).
99. Klier, D. T. & Kumke, M. U. Analysing the Effect of the Crystal Structure on Upconversion Luminescence in Yb³⁺,Er³⁺ Co-doped NaYF₄ Nanomaterials. *J. Mater. Chem. C* **3**, 11228–11238 (2015).

100. Chen, G., Liu, H., Liang, H., Somesfalean, G. & Zhang, Z. Upconversion Emission Enhancement in Yb³⁺/Er³⁺ Co-doped Y₂O₃ Nanocrystals by Tridoping with Li⁺ Ions. *J. Phys. Chem. C* **112**, 12030–12036 (2008).
101. Wang, H.-Q. & Nann, T. Monodisperse Upconverting Nanocrystals by Microwave-Assisted Synthesis. *ACS Nano* **3**, 3804–3808 (2009).
102. Cheng, Q., Sui, J. & Cai, W. Enhanced Upconversion Emission in Yb³⁺ and Er³⁺ Co-doped NaGdF₄ Nanocrystals by Introducing Li⁺ Ions. *Nanoscale* **4**, 779–784 (2012).
103. Zhao, C. *et al.* Li⁺ Ion doping: an Approach for Improving the Crystallinity and Upconversion Emissions of NaYF₄:Yb³⁺, Tm³⁺ Nanoparticles. *Nanoscale* **5**, 8084 (2013).
104. Garcia, E. & Ryan, R. R. Structure of the Laser Host Material LiYF₄. *Acta Crystallogr. C Cryst. Struct. Commun.* **49**, 2053–2054 (1993).
105. Huang, Q. The Construction of Sublattice Level Energy Cluster for Promoting UV Upconversion Emission in Tetragonal LiYF₄. *J. Alloys Compd.* **821**, 153544 (2020).
106. Pollnau, M., Gamelin, D. R., Lüthi, S. R., Güdel, H. U. & Hehlen, M. P. Power Dependence of Upconversion Luminescence in Lanthanide and Transition-metal-ion Systems. *Phys. Rev. B* **61**, 3337–3346 (2000).
107. Stouwdam, J. W. & van Veggel, F. C. J. M. Near-infrared Emission of Redispersible Er³⁺, Nd³⁺, and Ho³⁺ Doped LaF₃ Nanoparticles. *Nano Lett.* **2**, 733–737 (2002).
108. Johnson, N. J. J. *et al.* Direct Evidence for Coupled Surface and Concentration Quenching Dynamics in Lanthanide-Doped Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 3275–3282 (2017).
109. Shan, J. & Ju, Y. A Single-step Synthesis and the Kinetic Mechanism for Monodisperse and Hexagonal-phase NaYF₄:Yb, Er Upconversion Nanophosphors. *Nanotechnology* **20**, 275603 (2009).
110. Chen, G., Ågren, H., Ohulchanskyy, T. Y. & Prasad, P. N. Light Upconverting Core-shell Nanostructures: Nanophotonic Control for Emerging Applications. *Chem. Soc. Rev.* **44**, 1680–1713 (2015).
111. Fan, Y., Liu, L. & Zhang, F. Exploiting Lanthanide-doped Upconversion Nanoparticles with Core/shell Structures. *Nano Today* **25**, 68–84 (2019).
112. Cheng, T., Marin, R., Skripka, A. & Vetrone, F. Small and Bright Lithium-Based Upconverting Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 12890–12899 (2018).
113. Arppe, R. *et al.* Quenching of the Upconversion Luminescence of NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺ and NaYF₄:Yb³⁺,Tm³⁺ Nanophosphors by Water: the Role of the Sensitizer Yb³⁺ in Non-radiative Relaxation. *Nanoscale* **7**, 11746–11757 (2015).
114. Cong, T. *et al.* Solvent-Induced Luminescence Variation of Upconversion Nanoparticles. *Langmuir* **32**, 13200–13206 (2016).
115. Würth, C. *et al.* Excitation Power Dependent Population Pathways and Absolute Quantum Yields of Upconversion Nanoparticles in Different Solvents. *Nanoscale* **9**, 4283–4294 (2017).
116. Kraft, M., Würth, C., Muhr, V., Hirsch, T. & Resch-Genger, U. Particle-size-dependent Upconversion Luminescence of NaYF₄:Yb, Er Nanoparticles in Organic Solvents and Water at Different Excitation Power Densities. *Nano Res.* **11**, 6360–6374 (2018).

117. Mai, H.-X., Zhang, Y.-W., Sun, L.-D. & Yan, C.-H. Size- and Phase-Controlled Synthesis of Monodisperse NaYF₄:Yb,Er Nanocrystals from a Unique Delayed Nucleation Pathway Monitored with Upconversion Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **111**, 13730–13739 (2007).
118. Park, Y. I. *et al.* Nonblinking and Nonbleaching Upconverting Nanoparticles as an Optical Imaging Nanoprobe and T1 Magnetic Resonance Imaging Contrast Agent. *Adv. Mater.* **21**, 4467–4471 (2009).
119. Chen, G., Qiu, H., Prasad, P. N. & Chen, X. Upconversion Nanoparticles: Design, Nanochemistry, and Applications in Theranostics. *Chem. Rev.* **114**, 5161–5214 (2014).
120. Bogdan, N., Vetrone, F., Ozin, G. A. & Capobianco, J. A. Synthesis of Ligand-Free Colloidally Stable Water Dispersible Brightly Luminescent Lanthanide-Doped Upconverting Nanoparticles. *Nano Lett.* **11**, 835–840 (2011).
121. Li, Z. *et al.* Fabrication of NaYF₄:Yb,Er Nanoprobes for Cell Imaging Directly by Using the Method of Hydrion Rivalry Aided by Ultrasonic. *Nanoscale Res. Lett.* **11**, 441 (2016).
122. Dong, A. *et al.* A Generalized Ligand-Exchange Strategy Enabling Sequential Surface Functionalization of Colloidal Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 998–1006 (2011).
123. Himmelstoß, S. F. & Hirsch, T. Long-Term Colloidal and Chemical Stability in Aqueous Media of NaYF₄-type Upconversion Nanoparticles Modified by Ligand-Exchange. *Part. Part. Syst. Charact.* **36**, 1900235 (2019).
124. Kong, W. *et al.* A General Strategy for Ligand Exchange on Upconversion Nanoparticles. *Inorg. Chem.* **56**, 872–877 (2017).
125. Sedlmeier, A. & Gorris, H. H. Surface modification and characterization of photon-upconverting nanoparticles for bioanalytical applications. *Chem. Soc. Rev.* **44**, 1526–1560 (2015).
126. Wilhelm, S. *et al.* Water Dispersible Upconverting Nanoparticles: Effects of Surface Modification on their Luminescence and Colloidal Stability. *Nanoscale* **7**, 1403–1410 (2015).
127. Cao, T. *et al.* Water-soluble NaYF₄:Yb/Er Upconversion Nanophosphors: Synthesis, Characteristics and Application in Bioimaging. *Inorg. Chem. Commun.* **13**, 392–394 (2010).
128. Naccache, R. *et al.* High Relaxivities and Strong Vascular Signal Enhancement for NaGdF₄ Nanoparticles Designed for Dual MR/Optical Imaging. *Adv. Healthc. Mater.* **2**, 1478–1488 (2013).
129. Huang, Y., Hemmer, E., Rosei, F. & Vetrone, F. Multifunctional Liposome Nanocarriers Combining Upconverting Nanoparticles and Anticancer Drugs. *J. Phys. Chem. B* **120**, 4992–5001 (2016).
130. Zhang, T., Ge, J., Hu, Y. & Yin, Y. A General Approach for Transferring Hydrophobic Nanocrystals into Water. *Nano Lett.* **7**, 3203–3207 (2007).
131. Boyer, J.-C., Manseau, M.-P., Murray, J. I. & van Veggel, F. C. J. M. Surface Modification of Upconverting NaYF₄ Nanoparticles with PEG–Phosphate Ligands for NIR (800 nm) Biolabeling within the Biological Window. *Langmuir* **26**, 1157–1164 (2010).

132. Liebherr, R. B., Soukka, T., Wolfbeis, O. S. & Gorris, H. H. Maleimide Activation of Photon Upconverting Nanoparticles for Bioconjugation. *Nanotechnology* **23**, 485103 (2012).
133. Johnson, N. J. J., Sangeetha, N. M., Boyer, J.-C. & Veggel, F. C. J. M. van. Facile Ligand-exchange with Polyvinylpyrrolidone and Subsequent Silica Coating of Hydrophobic Upconverting β -NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺ Nanoparticles. *Nanoscale* **2**, 771–777 (2010).
134. Liang, S. *et al.* Decoration of Up-converting NaYF₄:Yb,Er(Tm) Nanoparticles with Surfactant Bilayer. A Versatile Strategy to Perform Oil-to-Water Phase Transfer and Subsequently Surface Silication. *CrystEngComm* **14**, 3484 (2012).
135. Liu, J. *et al.* Controlled Synthesis of Uniform and Monodisperse Upconversion Core/Mesoporous Silica Shell Nanocomposites for Bimodal Imaging. *Chem. Eur. J.* **18**, 2335–2341 (2012).
136. Cichos, J. & Karbowski, M. A General and Versatile Procedure for Coating of Hydrophobic Nanocrystals with a Thin Silica Layer Enabling Facile Biofunctionalization and Dye Incorporation. *J. Mater. Chem. B* **2**, 556–568 (2014).
137. Wang, H. *et al.* Near-infrared Light Activated Photodynamic Therapy of THP-1 Macrophages based on Core-shell Structured Upconversion Nanoparticles. *Micropor. Mesopor. Mat.* **239**, 78–85 (2017).
138. Wiercigroch-Walkosz, K., Cichos, J. & Karbowski, M. Growth of Silica Shell on Hydrophobic Upconverting Nanocrystals – Mechanism and Control of Porosity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **572**, 1–9 (2019).
139. Halas, N. J. Nanoscience under Glass: The Versatile Chemistry of Silica Nanostructures. *ACS Nano* **2**, 179–183 (2008).
140. Wang, J., Shah, Z. H., Zhang, S. & Lu, R. Silica-based Nanocomposites via Reverse Microemulsions: Classifications, Preparations, and Applications. *Nanoscale* **6**, 4418 (2014).
141. Metin, C. O., Lake, L. W., Miranda, C. R. & Nguyen, Q. P. Stability of Aqueous Silica Nanoparticle Dispersions. *J. Nanopart. Res.* **13**, 839–850 (2011).
142. Guerrero-Martínez, A., Pérez-Juste, J. & Liz-Marzán, L. M. Recent Progress on Silica Coating of Nanoparticles and Related Nanomaterials. *Adv. Mater.* **22**, 1182–1195 (2010).
143. Liu, J.-N., Bu, W.-B. & Shi, J.-L. Silica Coated Upconversion Nanoparticles: A Versatile Platform for the Development of Efficient Theranostics. *Acc. Chem. Res.* **48**, 1797–1805 (2015).
144. Shah, K. W. Nanosynthesis Techniques of Silica-coated Nanostructures. in *Novel Nanomaterials - Synthesis and Applications* (eds. Kyzas, G. Z. & Mitropoulos, A. C.) (InTech, 2018). doi:10.5772/intechopen.74097.
145. Wilhelm, S. *et al.* Multicolor Upconversion Nanoparticles for Protein Conjugation. *Theranostics* **3**, 239–248 (2013).
146. Lu, F., Yang, L., Ding, Y. & Zhu, J.-J. Highly Emissive Nd³⁺-Sensitized Multilayered Upconversion Nanoparticles for Efficient 795 nm Operated Photodynamic Therapy. *Adv. Funct. Mater.* **26**, 4778–4785 (2016).

147. Liu, J. *et al.* Real-Time In Vivo Quantitative Monitoring of Drug Release by Dual-Mode Magnetic Resonance and Upconverted Luminescence Imaging. *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 4551–4555 (2014).
148. Fujii, K., Kitamoto, Y., Hara, M., Odawara, O. & Wada, H. Optical Properties of Silica-coated Y₂O₃:Er,Yb Nanoparticles in the Presence of Polyvinylpyrrolidone. *J. Lumin.* **156**, 8–15 (2014).
149. Schubert, U. Chemistry and Fundamentals of the Sol-Gel Process. in *The Sol-Gel Handbook* (eds. Levy, D. & Zayat, M.) 1–28 (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015). doi:10.1002/9783527670819.ch01.
150. Brinker, C. J. Hydrolysis and Condensation of Silicates: Effects on Structure. *J. Non-Cryst. Solids* **100**, 31–50 (1988).
151. Brinker, C. J. & Scherer, G. W. Hydrolysis and Condensation II. in *Sol-Gel Science* 96–233 (Elsevier, 1990). doi:10.1016/B978-0-08-057103-4.50008-8.
152. Hyde, E. D. E. R., Seyfaee, A., Neville, F. & Moreno-Atanasio, R. Colloidal Silica Particle Synthesis and Future Industrial Manufacturing Pathways: A Review. *Ind. Eng. Chem. Res.* **55**, 8891–8913 (2016).
153. LaMer, V. K. & Dinegar, R. H. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 4847–4854 (1950).
154. Bogush, G. H. & Zukoski, C. F. Studies of the Kinetics of the Precipitation of Uniform Silica Particles through the Hydrolysis and Condensation of Silicon Alkoxides. *J Colloid Interface Sci* **142**, 1–18 (1991).
155. Bogush, G. H. & Zukoski, C. F. Uniform Silica Particle Precipitation: An Aggregative Growth Model. *J Colloid Interface Sci* **142**, 19–34 (1991).
156. Stöber, W., Fink, A. & Bohn, E. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range. *J Colloid Interface Sci* **26**, 62–69 (1968).
157. Li, Z. & Zhang, Y. Monodisperse Silica-Coated Polyvinylpyrrolidone/NaYF₄ Nanocrystals with Multicolor Upconversion Fluorescence Emission. *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 7732–7735 (2006).
158. Zhang, L. *et al.* Inorganic Photosensitizer Coupled Gd-based Upconversion Luminescent Nanocomposites for In Vivo Magnetic Resonance Imaging and Near-infrared-responsive Photodynamic Therapy in Cancers. *Biomaterials* **44**, 82–90 (2015).
159. Lv, R. *et al.* Stable ICG-loaded Upconversion Nanoparticles: Silica Core/shell Theranostic Nanoplatform for Dual-Modal Upconversion and Photoacoustic Imaging Together with Photothermal Therapy. *Sci. Rep.* **7**, 15753 (2017).
160. Ganguli, D. & Ganguli, M. *Inorganic Particle Synthesis via Macro and Microemulsions.* (Springer US, 2003). doi:10.1007/978-1-4615-0047-6.
161. Malik, M. A., Wani, M. Y. & Hashim, M. A. Microemulsion Method A Novel Route to Synthesize Organic and Inorganic Nanomaterials 1st Nano Update. *Arab. J. Chem.* **5**, 397–417 (2012).
162. Wolf, S. & Feldmann, C. Microemulsions: Options to Expand the Synthesis of Inorganic Nanoparticles. *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 15728–15752 (2016).

163. Kaushik, P., Vaidya, S., Ahmad, T. & Ganguli, A. K. Optimizing the Hydrodynamic Radii and Polydispersity of Reverse Micelles in the Triton X-100/Water/Cyclohexane System using Dynamic Light Scattering and other Studies. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **293**, 162–166 (2007).
164. Yao, L., Xu, G., Dou, W. & Bai, Y. The Control of Size and Morphology of Nanosized Silica in Triton X-100 based Reverse Micelle. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **316**, 8–14 (2008).
165. Arriagada, F. J. & Osseo-Asare, K. Synthesis of Nanosize Silica in a Nonionic Water-in-Oil Microemulsion: Effects of the Water/Surfactant Molar Ratio and Ammonia Concentration. *J. Colloid Interface Sci.* **211**, 210–220 (1999).
166. Osseo-Asare, K. & Arriagada, F. J. Growth Kinetics of Nanosize Silica in a Nonionic Water-in-Oil Microemulsion: A Reverse Micellar Pseudophase Reaction Model. *J. Colloid Interface Sci.* **218**, 68–76 (1999).
167. van der Loop, T. H. *et al.* Structure and Dynamics of Water in Nonionic Reverse Micelles: A Combined Time-resolved Infrared and Small Angle X-ray Scattering Study. *J. Chem. Phys.* **137**, 044503 (2012).
168. Wang, X. *et al.* Highly Fluorescent Quantum Dot@Silica Nanoparticles by a Novel Post-treatment for Live Cell Imaging. *RSC Adv.* **3**, 3553–3556 (2013).
169. Fanizza, E. *et al.* A Combined Size Sorting Strategy for Monodisperse Plasmonic Nanostructures. *Nanoscale* **5**, 3272–3282 (2013).
170. Kostiv, U. *et al.* Physico-chemical Characteristics, Biocompatibility, and MRI Applicability of Novel Monodisperse PEG-modified Magnetic Fe₃O₄ @SiO₂ Core-shell Nanoparticles. *RSC Adv.* **7**, 8786–8797 (2017).
171. Anderson, B. D., Wu, W.-C. & Tracy, J. B. Silica Overcoating of CdSe/CdS Core/Shell Quantum Dot Nanorods with Controlled Morphologies. *Chem. Mater.* **28**, 4945–4952 (2016).
172. Jalani, G. *et al.* Real-time, Non-invasive Monitoring of Hydrogel Degradation using LiYF₄:Yb³⁺/Tm³⁺ NIR-to-NIR Upconverting Nanoparticles. *Nanoscale* **7**, 11255–11262 (2015).
173. Kostiv, U. *et al.* Silica-modified Monodisperse Hexagonal Lanthanide Nanocrystals: Synthesis and Biological Properties. *Nanoscale* **7**, 18096–18104 (2015).
174. Ding, H. L. *et al.* Fe₃O₄@SiO₂ Core/Shell Nanoparticles: The Silica Coating Regulations with a Single Core for Different Core Sizes and Shell Thicknesses. *Chem. Mater.* **24**, 4572–4580 (2012).
175. Pham, X.-H. *et al.* Silica-Coated Magnetic Iron Oxide Nanoparticles Grafted onto Graphene Oxide for Protein Isolation. *Nanomaterials* **10**, 117 (2020).
176. Katagiri, K., Narahara, M., Sako, K. & Inumaru, K. SiO₂ Shell Formation Mechanism and Enlargement on Hydrophobized Nanoparticles via a Reverse Microemulsion Process. *J. Solgel Sci. Technol.* **84**, 110–117 (2017).
177. Koole, R. *et al.* On the Incorporation Mechanism of Hydrophobic Quantum Dots in Silica Spheres by a Reverse Microemulsion Method. *Chem. Mater.* **20**, 2503–2512 (2008).

178. Rivas Rojas, P. C., Tancredi, P., Moscoso Londoño, O., Knobel, M. & Socolovsky, L. M. Tuning Dipolar Magnetic Interactions by Controlling Individual Silica Coating of Iron Oxide Nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.* **451**, 688–696 (2018).
179. Rohani, S. *et al.* Enhanced Luminescence, Collective Heating, and Nanothermometry in an Ensemble System Composed of Lanthanide-Doped Upconverting Nanoparticles and Gold Nanorods. *Adv. Opt. Mater.* **3**, 1606–1613 (2015).
180. Xing, H. *et al.* Multifunctional Nanoprobes for Upconversion Fluorescence, MR and CT Trimodal Imaging. *Biomaterials* **33**, 1079–1089 (2012).
181. Han, Y., Jiang, J., Lee, S. S. & Ying, J. Y. Reverse Microemulsion-Mediated Synthesis of Silica-Coated Gold and Silver Nanoparticles. *Langmuir* **24**, 5842–5848 (2008).
182. Lee, D. C., Mikulec, F. V., Pelaez, J. M., Koo, B. & Korgel, B. A. Synthesis and Magnetic Properties of Silica-Coated FePt Nanocrystals. *J. Phys. Chem. B* **110**, 11160–11166 (2006).
183. Chen, F. *et al.* A Uniform Sub-50 nm-sized Magnetic/Upconversion Fluorescent Bimodal Imaging Agent Capable of Generating Singlet Oxygen by Using a 980 nm Laser. *Chem. Eur. J.* **18**, 7082–7090 (2012).
184. Liu, F., Zhao, Q., You, H. & Wang, Z. Synthesis of Stable Carboxy-terminated NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺@SiO₂ Nanoparticles with Ultrathin Shell for Biolabeling Applications. *Nanoscale* **5**, 1047–1053 (2013).
185. Zhang, H., Huang, H., He, S., Zeng, H. & Pralle, A. Monodisperse Magnetofluorescent Nanoplatfoms for Local Heating and Temperature Sensing. *Nanoscale* **6**, 13463–13469 (2014).
186. Joshi, H. M. *et al.* Effect of Silica Shell Thickness of Fe₃O₄-SiO_x Core-shell Nanostructures on MRI Contrast. *J. Nanopart. Res.* **15**, 1448 (2013).
187. Wang, L. *et al.* Plasmon-Enhanced Blue Upconversion Luminescence by Indium Nanocrystals. *Adv. Funct. Mater.* **29**, 1901242 (2019).
188. Cen, Y., Deng, W.-J., Yang, Y., Yu, R.-Q. & Chu, X. Core-Shell-Shell Multifunctional Nanoplatform for Intracellular Tumor-Related mRNAs Imaging and Near-Infrared Light Triggered Photodynamic-Photothermal Synergistic Therapy. *Anal. Chem.* **89**, 10321–10328 (2017).
189. Zhao, X., Zhao, H., Yuan, H. & Lan, M. Multifunctional Superparamagnetic Fe₃O₄@SiO₂ Core/Shell Nanoparticles: Design and Application for Cell Imaging. *J. Biomed. Nanotechnol.* **10**, 262–270 (2014).
190. Hlaváček, A., Sedlmeier, A., Skládal, P. & Gorris, H. H. Electrophoretic Characterization and Purification of Silica-Coated Photon-Upconverting Nanoparticles and Their Bioconjugates. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 6930–6935 (2014).
191. Li, Z., Zhang, Y. & Jiang, S. Multicolor Core/Shell-Structured Upconversion Fluorescent Nanoparticles. *Adv. Mater.* **20**, 4765–4769 (2008).
192. McLaren, A., Valdes-Solis, T., Li, G. & Tsang, S. C. Shape and Size Effects of ZnO Nanocrystals on Photocatalytic Activity. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 12540–12541 (2009).
193. Han, X.-G. *et al.* Controlling Morphologies and Tuning the Related Properties of Nano/Microstructured ZnO Crystallites. *J. Phys. Chem. C* **113**, 584–589 (2009).

194. Cho, S., Jang, J.-W., Lee, J. S. & Lee, K.-H. Exposed Crystal Face Controlled Synthesis of 3D ZnO Superstructures. *Langmuir* **26**, 14255–14262 (2010).
195. Boppella, R., Anjaneyulu, K., Basak, P. & Manorama, S. V. Facile Synthesis of Face Oriented ZnO Crystals: Tunable Polar Facets and Shape Induced Enhanced Photocatalytic Performance. *J. Phys. Chem. C* **117**, 4597–4605 (2013).
196. Huang, M. *et al.* Various Facet Tunable ZnO Crystals by a Scalable Solvothermal Synthesis and Their Facet-Dependent Photocatalytic Activities. *J. Phys. Chem. C* **118**, 25434–25440 (2014).
197. Huang, M. *et al.* Controllable Tuning Various Ratios of ZnO Polar Facets by Crystal Seed-Assisted Growth and Their Photocatalytic Activity. *Cryst. Growth Des.* **14**, 2179–2186 (2014).
198. Chen, W., Liu, Q., Tian, S. & Zhao, X. Exposed Facet Dependent Stability of ZnO Micro/nano Crystals as a Photocatalyst. *Appl. Surf. Sci.* **470**, 807–816 (2019).
199. Wang, J. *et al.* Oxygen Vacancy Induced Band-Gap Narrowing and Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity of ZnO. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **4**, 4024–4030 (2012).
200. Zhang, X. *et al.* Effect of Aspect Ratio and Surface Defects on the Photocatalytic Activity of ZnO Nanorods. *Sci Rep* **4**, 4596 (2015).
201. Al-Sabahi, J., Bora, T., Al-Abri, M. & Dutta, J. Controlled Defects of Zinc Oxide Nanorods for Efficient Visible Light Photocatalytic Degradation of Phenol. *Materials* **9**, 238 (2016).
202. Bora, T., Sathe, P., Laxman, K., Dobretsov, S. & Dutta, J. Defect Engineered Visible Light Active ZnO Nanorods for Photocatalytic Treatment of Water. *Catal. Today* **284**, 11–18 (2017).
203. Wang, J. *et al.* Defect-rich ZnO Nanosheets of High Surface Area as an Efficient Visible-Light Photocatalyst. *Appl. Catal. B Environ.* **192**, 8–16 (2016).
204. Kołodziejczak-Radzimska, A. & Jesionowski, T. Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A Review. *Materials* **7**, 2833–2881 (2014).
205. Kumar, S. G. & Rao, K. S. R. K. Zinc Oxide based Photocatalysis: Tailoring Surface-bulk Structure and related Interfacial Charge Carrier Dynamics for Better Environmental Applications. *RSC Adv.* **5**, 3306–3351 (2015).
206. Meng, L.-Y., Wang, B., Ma, M.-G. & Lin, K.-L. The Progress of Microwave-assisted Hydrothermal Method in the Synthesis of Functional Nanomaterials. *Mater. Today Chem.* **1–2**, 63–83 (2016).
207. Ong, C. B., Ng, L. Y. & Mohammad, A. W. A Review of ZnO Nanoparticles as Solar Photocatalysts: Synthesis, Mechanisms and Applications. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **81**, 536–551 (2018).
208. Das, A., S.K., N. & Nair, R. G. Influence of Surface Morphology on Photocatalytic Performance of Zinc Oxide: A Review. *Nano-Struct. Nano-Objects* **19**, 100353 (2019).
209. Samadi, M. *et al.* Design and Tailoring of One-dimensional ZnO Nanomaterials for Photocatalytic Degradation of Organic Dyes: A Review. *Res. Chem. Intermed.* **45**, 2197–2254 (2019).

210. Wojnarowicz, J., Chudoba, T. & Lojkowski, W. A Review of Microwave Synthesis of Zinc Oxide Nanomaterials: Reactants, Process Parameters and Morphologies. *Nanomaterials* **10**, 1086 (2020).
211. Zhang, H. *et al.* Synthesis of Flower-like ZnO Nanostructures by an Organic-free Hydrothermal Process. *Nanotechnology* **15**, 622–626 (2004).
212. Amin, G. *et al.* Influence of pH, Precursor Concentration, Growth Time, and Temperature on the Morphology of ZnO Nanostructures Grown by the Hydrothermal Method. *J. Nanomater.* **2011**, 1–9 (2011).
213. Baruah, S. & Dutta, J. pH-dependent Growth of Zinc Oxide Nanorods. *J. Cryst. Growth* **311**, 2549–2554 (2009).
214. Vernardou, D. *et al.* pH Effect on the Morphology of ZnO Nanostructures Grown with Aqueous Chemical Growth. *Thin Solid Films* **515**, 8764–8767 (2007).
215. Wahab, R., Ansari, S. G., Kim, Y. S., Song, M. & Shin, H.-S. The Role of pH Variation on the Growth of Zinc Oxide Nanostructures. *Appl. Surf. Sci.* **255**, 4891–4896 (2009).
216. Su, Y., Li, J., Luo, Z., Lu, B. & Li, P. Microstructure, Growth Process and Enhanced Photocatalytic Activity of Flower-like ZnO Particles. *RSC Adv.* **6**, 7403–7408 (2016).
217. Chen, D., Jiao, X. & Cheng, G. Hydrothermal Synthesis of Zinc Oxide Powders with Different Morphologies. *Solid State Commun.* **113**, 363–366 (1999).
218. Zhang, J. *et al.* Polyvinylpyrrolidone-directed Crystallization of ZnO with Tunable Morphology and Bandgap. *Adv. Funct. Mater.* **17**, 3897–3905 (2007).
219. Cho, S., Jung, S.-H. & Lee, K.-H. Morphology-Controlled Growth of ZnO Nanostructures Using Microwave Irradiation: from Basic to Complex Structures. 8.
220. Biswas, K., Das, B. & Rao, C. N. R. Growth Kinetics of ZnO Nanorods: Capping-Dependent Mechanism and Other Interesting Features. *J. Phys. Chem. C* **112**, 2404–2411 (2008).
221. Wei, S. F., Lian, J. S. & Jiang, Q. Controlling Growth of ZnO Rods by Polyvinylpyrrolidone (PVP) and their Optical Properties. *Appl. Surf. Sci.* **255**, 6978–6984 (2009).
222. Cho, S. *et al.* Precursor Effects of Citric Acid and Citrates on ZnO Crystal Formation. *Langmuir* **25**, 3825–3831 (2009).
223. Ramimoghadam, D., Hussein, M. & Taufiq-Yap, Y. The Effect of Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) and Cetyltrimethylammonium Bromide (CTAB) on the Properties of ZnO Synthesized by Hydrothermal Method. *Int. J. Mol. Sci.* **13**, 13275–13293 (2012).
224. Khoa, N. T. *et al.* Hydrothermally Controlled ZnO Nanosheet Self-assembled Hollow Spheres/hierarchical Aggregates and their Photocatalytic Activities. *CrystEngComm* **16**, 1344–1350 (2014).
225. Hu, Z., Oskam, G. & Searson, P. C. Influence of Solvent on the Growth of ZnO Nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.* **263**, 454–460 (2003).
226. Cheng, B. & Samulski, E. T. Hydrothermal Synthesis of One-dimensional ZnO Nanostructures with Different Aspect Ratios. *Chem. Commun.* 986 (2004) doi:10.1039/b316435g.

227. Khoza, P. B., Moloto, M. J. & Sikhwivhilu, L. M. The Effect of Solvents, Acetone, Water, and Ethanol, on the Morphological and Optical Properties of ZnO Nanoparticles Prepared by Microwave. *J. Nanotechnol.* **2012**, 1–6 (2012).
228. Saleh, S. M., Soliman, A. M., Sharaf, M. A., Kale, V. & Gadgil, B. Influence of Solvent in the Synthesis of Nano-structured ZnO by Hydrothermal Method and their Application in Solar-still. *J. En* **5**, 1219–1226 (2017).
229. Xie, Q., Li, J., Tian, Q. & Shi, R. Template-free Synthesis of Zinc Citrate Yolk–shell Microspheres and their Transformation to ZnO Yolk–shell Nanospheres. *J. Mater. Chem.* **22**, 13541 (2012).
230. Wang, D. *et al.* Template-free Synthesis and Gas Sensing Properties of Hierarchical Hollow ZnO Microspheres. *CrystEngComm* **15**, 7438–7442 (2013).
231. Saboor, F. H., Khodadadi, A. A., Mortazavi, Y. & Asgari, M. Microemulsion Synthesized Silica/ZnO Stable Core/shell Sensors Highly Selective to Ethanol with Minimum Sensitivity to Humidity. *Sens. Actuators B-Chem.* **238**, 1070–1083 (2017).
232. Li, X., He, G., Xiao, G., Liu, H. & Wang, M. Synthesis and Morphology Control of ZnO Nanostructures in Microemulsions. *J Colloid Interface Sci.* **333**, 465–473 (2009).
233. Mao, J. *et al.* Control of the Morphology and Optical Properties of ZnO Nanostructures via Hot Mixing of Reverse Micelles. *Langmuir* **26**, 13755–13759 (2010).
234. Yıldırım, Ö. A. & Durucan, C. Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles Elaborated by Microemulsion Method. *J. Alloys Compd.* **506**, 944–949 (2010).
235. Bai, S. *et al.* Reverse Microemulsion in situ Crystallizing Growth of ZnO Nanorods and Application for NO₂ Sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical* **190**, 760–767 (2014).
236. Pineda-Reyes, A. M. & Olvera, M. de la L. Synthesis of ZnO Nanoparticles from Water-in-oil (w/o) Microemulsions. *Mater. Chem. Phys.* **203**, 141–147 (2018).
237. Kaneko, D., Shouji, H., Kawai, T. & Kon-No, K. Synthesis of ZnO Particles by Ammonia-Catalyzed Hydrolysis of Zinc Dibutoxide in Nonionic Reversed Micelles. *Langmuir* **16**, 4086–4089 (2000).
238. Inoguchi, M., Suzuki, K., Kageyama, K., Takagi, H. & Sakabe, Y. Monodispersed and Well-Crystallized Zinc Oxide Nanoparticles Fabricated by Microemulsion Method. *J. Am. Ceram. Soc.* **91**, 3850–3855 (2008).
239. Yang, Y. *et al.* Ascorbic-acid-assisted Growth of High Quality M@ZnO: a Growth Mechanism and Kinetics Study. *Nanoscale* **5**, 11808 (2013).
240. Zhang, F. *et al.* Facile Synthesis of Upconverting Nanoparticles/Zinc Oxide Core–Shell Nanostructures with Large Lattice Mismatch for Infrared Triggered Photocatalysis. *Part. Part. Syst. Charact.* **34**, 1600222 (2017).
241. Gong, Y. *et al.* Enhanced Gas-sensing Performance of Metal@ZnO Core–shell Nanoparticles towards ppb–ppm Level Benzene: the Role of Metal–ZnO Hetero-interfaces. *New J. Chem.* **43**, 2220–2230 (2019).
242. Majhi, S. M., Rai, P. & Yu, Y.-T. Facile Approach to Synthesize Au@ZnO Core–Shell Nanoparticles and Their Application for Highly Sensitive and Selective Gas Sensors. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 9462–9468 (2015).

243. Shao, X., Li, B., Zhang, B., Shao, L. & Wu, Y. Au@ZnO Core-shell Nanostructures with Plasmon-induced Visible-light Photocatalytic and Photoelectrochemical Properties. *Inorg. Chem. Front.* **3**, 934–943 (2016).
244. Zhou, N. *et al.* Au Nanorod/ZnO Core-Shell Nanoparticles as Nano-Photosensitizers for Near-Infrared Light-Induced Singlet Oxygen Generation. *J. Phys. Chem. C* **122**, 7824–7830 (2018).
245. Wang, W.-N. *et al.* UCNPs@Zn_{0.5}Cd_{0.5}S Core-Shell and Yolk-Shell Nanostructures: Selective Synthesis, Characterization, and Near-Infrared-Mediated Photocatalytic Reduction of Cr(VI). *J. Nanomater.* **2018**, 1–9 (2018).
246. Shen, J. *et al.* Plasmonic Electrons-Driven Solar-to-Hydrocarbon Conversion over Au NR@ZnO Core-Shell Nanostructures. *ChemCatChem* **12**, 2989–2994 (2020).
247. Li, Y. *et al.* Semiconductor ZnO based Photosensitizer Core-shell Upconversion Nanoparticle Heterojunction for Photodynamic Therapy. *RSC Adv.* **10**, 38416–38423 (2020).
248. Wang, Y., Sun, D., Liu, G. & Jiang, W. Synthesis of Fe₃O₄@SiO₂@ZnO Core-shell Structured Microspheres and Microwave Absorption Properties. *Adv. Powder Technol.* **26**, 1537–1543 (2015).
249. Wang, J. *et al.* Synthesis of Fe₃O₄@SiO₂@ZnO-Ag Core-shell Microspheres for the Repeated Photocatalytic Degradation of Rhodamine B under UV Irradiation. *J. Mol. Catal. A Chem.* **406**, 97–105 (2015).
250. Zheng, P. *et al.* Synergistic Enhancement in Antibacterial Activity of Core/Shell/Shell SiO₂/ZnO/Ag₃PO₄ Nanoparticles. *ChemNanoMat* **4**, 972–981 (2018).
251. Qiu, H. *et al.* Novel Fe₃O₄@ZnO@mSiO₂ Nanocarrier for Targeted Drug Delivery and Controllable Release with Microwave Irradiation. *J. Phys. Chem. C* **118**, 14929–14937 (2014).
252. Qiu, H. *et al.* A Novel Microwave Stimulus Remote Controlled Anticancer Drug Release System based on Fe₃O₄@ZnO@mGd₂O₃:Eu@P(NIPAm-co-MAA) Multifunctional Nanocarriers. *J. Mater. Chem. B* **3**, 6919–6927 (2015).
253. Ghasemy-Piranloo, F., Bavarsiha, F., Dadashian, S. & Rajabi, M. Synthesis of Core/shell/shell Fe₃O₄/SiO₂/ZnO Nanostructure Composite Material with Cubic Magnetic Cores and Study of the Photo-degradation Ability of Methylene Blue. *J. Aust. Ceram. Soc.* **56**, 507–515 (2020).
254. Atla, S. B. *et al.* Fabrication of Fe₃O₄/ZnO Magnetite Core Shell and its Application in Photocatalysis using Sunlight. *Materials Chemistry and Physics* **216**, 380–386 (2018).
255. Xia, H.-L. & Tang, F.-Q. Surface Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles on Silica Spheres: Preparation and Characterization. *J. Phys. Chem. B* **107**, 9175–9178 (2003).
256. Ma, X., Shi, W., Yan, Z. & Shen, B. Fabrication of Silica/zinc Oxide Core-shell Colloidal Photonic Crystals. *Appl. Phys. B* **88**, 245–248 (2007).
257. Zhang, C. *et al.* Marriage of Scintillator and Semiconductor for Synchronous Radiotherapy and Deep Photodynamic Therapy with Diminished Oxygen Dependence. *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 1770–1774 (2015).

258. Xu, G. *et al.* Continuous High-efficient Degradation of Organic Pollutants based on Sea Urchin-like Fe₃O₄/ZnO/ZnSe Heterostructures in Photocatalytic Magnetically Fixed bed Reactor. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **603**, 125198 (2020).
259. Tou, M. *et al.* Sequential Coating Upconversion NaYF₄:Yb,Tm Nanocrystals with SiO₂ and ZnO Layers for NIR-driven Photocatalytic and Antibacterial Applications. *Mater. Sci. Eng. C* **70**, 1141–1148 (2017).
260. Anton Paar. Microwave-assisted Synthesis. *Anton Paar* <https://wiki.anton-paar.com/en/microwave-assisted-synthesis/>.
261. Yang, J., Wang, J., Li, X., Wang, D. & Song, H. Synthesis of Urchin-like Fe₃O₄@SiO₂@ZnO/CdS Core-shell Microspheres for the Repeated Photocatalytic Degradation of Rhodamine B under Visible Light. *Catal. Sci. Technol.* **6**, 4525–4534 (2016).
262. Wang, D. *et al.* Optimized Design of Three-dimensional Multi-shell Fe₃O₄/SiO₂/ZnO/ZnSe Microspheres with Type II Heterostructure for Photocatalytic Applications. *Appl. Catal. B Environ.* **227**, 61–69 (2018).
263. Wang, D. *et al.* Controlled Preparation of Superparamagnetic Fe₃O₄@SiO₂@ZnO-Au Core-shell Photocatalyst with Superior Activity: RhB Degradation and Working Mechanism. *Powder Technol.* **327**, 489–499 (2018).
264. Xu, T. *et al.* Ultrasound-assisted Synthesis of Hyper-dispersed Type-II Tubular Fe₃O₄@SiO₂@ZnO/ZnS Core/shell Heterostructure for Improved Visible-light Photocatalysis. *J. Alloys Compd.* **838**, 155689 (2020).
265. Bian, X. *et al.* Functional Hierarchical Nanocomposites Based on ZnO Nanowire and Magnetic Nanoparticle as Highly Active Recyclable Photocatalysts. *J. Phys. Chem. C* **119**, 1700–1705 (2015).
266. Daswani, P. & van Herk, A. Hetero-coagulation. in *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials* (eds. Kobayashi, S. & Müllen, K.) 1–8 (Springer Berlin Heidelberg, 2014). doi:10.1007/978-3-642-36199-9_348-1.
267. Cerbelaud, M. *et al.* Heteroaggregation of Ceramic Colloids in Suspensions. *Adv. Phys-X* **2**, 35–53 (2017).
268. Tang, F., Fudouzi, H. & Sakka, Y. Fabrication of Macroporous Alumina with Tailored Porosity. *J. Am. Ceram. Soc.* **86**, 2050–2054 (2003).
269. Furusawa, K. & Anzai, C. Heterocoagulation Behaviour of Polymer Latices with Spherical Silica. *Colloids and Surfaces* **63**, 103–111 (1992).
270. Zou, H. & Zhai, S. Synthetic Strategies for Raspberry-like Polymer Composite Particles. *Polym. Chem.* **11**, 3370–3392 (2020).
271. Derjaguin, B. V., Churaev, N. V. & Muller, V. M. The Derjaguin—Landau—Verwey—Overbeek (DLVO) Theory of Stability of Lyophobic Colloids. in *Surface Forces* (eds. Derjaguin, B. V., Churaev, N. V. & Muller, V. M.) 293–310 (Springer US, 1987). doi:10.1007/978-1-4757-6639-4_8.
272. Derjaguin, B. V., Churaev, N. V. & Muller, V. M. The Theory of Heterocoagulation in Lyophobic Systems. in *Surface Forces* (eds. Derjaguin, B. V., Churaev, N. V. & Muller, V. M.) 311–326 (Springer US, 1987). doi:10.1007/978-1-4757-6639-4_9.

273. Islam, A. M., Chowdhry, B. Z. & Snowden, M. J. Heteroaggregation in Colloidal Dispersions. *Adv. Colloid Interface Sci.* **62**, 109–136 (1995).
274. Cerbelaud, M. *et al.* Heteroaggregation between Al₂O₃ Submicrometer Particles and SiO₂ Nanoparticles: Experiment and Simulation. *Langmuir* **24**, 3001–3008 (2008).
275. Wang, H. *et al.* Heteroaggregation of Engineered Nanoparticles and Kaolin Clays in Aqueous Environments. *Water Res.* **80**, 130–138 (2015).
276. Dušak, P., Mertelj, A., Kralj, S. & Makovec, D. Controlled Heteroaggregation of Two Types of Nanoparticles in an Aqueous Suspension. *J. Colloid Interface Sci.* **438**, 235–243 (2015).
277. Upendar, S., Mani, E. & Basavaraj, M. G. Aggregation and Stabilization of Colloidal Spheroids by Oppositely Charged Spherical Nanoparticles. *Langmuir* **34**, 6511–6521 (2018).
278. Clavier, A., Praetorius, A. & Stoll, S. Determination of Nanoparticle Heteroaggregation Attachment Efficiencies and Rates in Presence of Natural Organic Matter Monomers. Monte Carlo Modelling. *Sci. Total Environ.* **650**, 530–540 (2019).
279. Praetorius, A. *et al.* Strategies for Determining Heteroaggregation Attachment Efficiencies of Engineered Nanoparticles in Aquatic Environments. *Environ. Sci. Nano* **7**, 351–367 (2020).
280. Parks, G. A. The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides, and Aqueous Hydroxo Complex Systems. *Chem. Rev.* **65**, 177–198 (1965).
281. Kosmulski, M. The pH Dependent Surface Charging and Points of Zero Charge. VIII. Update. *Adv. Colloid Interface Sci.* **275**, 102064 (2020).
282. Li, S. *et al.* Cu₂S@ZnO Hetero-nanostructures: Facile Synthesis, Morphology-evolution and Enhanced Photocatalysis and Field Emission Properties. *CrystEngComm* **15**, 1753–1761 (2013).
283. Yamaguchi, K., Ito, M., Taniguchi, T., Kawaguchi, S. & Nagai, K. Preparation of Functional Core-shell Particles by Heterocoagulation. *Chem. Lett.* **31**, 1188–1189 (2002).
284. Wang, J. & Yang, X. Raspberry-like Polymer/silica Core-corona Composite by Self-assemble Heterocoagulation based on a Hydrogen-bonding Interaction. *Colloid Polym. Sci.* **286**, 283–291 (2008).
285. Chapman, B. S., Wu, W.-C., Li, Q., Holten-Andersen, N. & Tracy, J. B. Heteroaggregation Approach for Depositing Magnetite Nanoparticles onto Silica-Overcoated Gold Nanorods. *Chem. Mater.* **29**, 10362–10368 (2017).
286. Wu, J. Y. & Hsu, K.-Y. One-step Synthesis of Poly(amic acid)/ZnO Composite Particles and its SERS Applications. *J. Mol. Struct.* **1099**, 142–148 (2015).
287. Kang, H. J. H. *et al.* Tunable Functionalization of Silica Coated Iron Oxide Nanoparticles Achieved through a Silanol–alcohol Condensation Reaction. *Chem. Commun.* **55**, 10452–10455 (2019).
288. Tang, Y., Di, W., Zhai, X., Yang, R. & Qin, W. NIR-Responsive Photocatalytic Activity and Mechanism of NaYF₄:Yb,Tm@TiO₂ Core–Shell Nanoparticles. *ACS Catal.* **3**, 405–412 (2013).

289. Guo, X., Song, W., Chen, C., Di, W. & Qin, W. Near-infrared Photocatalysis of β -NaYF₄Yb³⁺,Tm³⁺@ZnO composites. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 14681 (2013).
290. Bednarkiewicz, A., Nyk, M., Samoc, M. & Strek, W. Up-conversion FRET from Er³⁺/Yb³⁺:NaYF₄ Nanophosphor to CdSe Quantum Dots. *J. Phys. Chem. C* **114**, 17535–17541 (2010).
291. Purohit, B. *et al.* Multicolor Solar Absorption as a Synergetic UV Upconversion Enhancement Mechanism in LiYF₄:Yb³⁺,Tm³⁺ Nanocrystals. *ACS Photonics* **6**, 3126–3131 (2019).
292. Wang, W., Zhao, M., Zhang, C. & Qian, H. Recent Advances in Controlled Synthesis of Upconversion Nanoparticles and Semiconductor Heterostructures. *Chem. Rec.* **20**, 2–9 (2020).
293. Qiu, H., Tan, M., Ohulchansky, T., Lovell, J. & Chen, G. Recent Progress in Upconversion Photodynamic Therapy. *Nanomaterials* **8**, 344 (2018).
294. Wang, W., Huang, W., Ni, Y., Lu, C. & Xu, Z. Different Upconversion Properties of β -NaYF₄:Yb³⁺,Tm³⁺/Er³⁺ in Affecting the Near-Infrared-Driven Photocatalytic Activity of High-Reactive TiO₂. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 340–348 (2014).
295. Zhang, Y. & Hong, Z. Synthesis of Lanthanide-doped NaYF₄@TiO₂ Core-shell Composites with Highly Crystalline and Tunable TiO₂ Shells under Mild Conditions and their Upconversion-based Photocatalysis. *Nanoscale* **5**, 8930 (2013).
296. Xu, D.-X. *et al.* Advanced Near-infrared-driven Photocatalyst: Fabrication, Characterization, and Photocatalytic Performance of β -NaYF₄:Yb³⁺,Tm³⁺@TiO₂ Core@shell Microcrystals. *Appl. Catal. B Environ.* **142–143**, 377–386 (2013).
297. Ullah, S. *et al.* Microwave-assisted Synthesis of NaYF₄:Yb³⁺/Tm³⁺ Upconversion Particles with Tailored Morphology and Phase for the Design of UV/NIR-active NaYF₄:Yb³⁺/Tm³⁺@TiO₂ Core@shell Photocatalysts. 11 (2017).
298. Guo, X. *et al.* The Effect of Phase Structures on the Near-infrared Photocatalytic activity of NaYF₄:Yb³⁺,Tm³⁺/ZnO Nanocomposites. *J. Photochem. Photobiol. A* **297**, 14–19 (2015).
299. Zhang, J. *et al.* Near-infrared Light-driven Photocatalytic NaYF₄:Yb,Tm@ZnO Core/shell Nanomaterials and their Performance. *RSC Adv.* **9**, 3688–3692 (2019).
300. Wang, W., Li, Y., Kang, Z., Wang, F. & Yu, J. C. A NIR-driven Photocatalyst based on α -NaYF₄:Yb,Tm@TiO₂ Core-shell Structure Supported on Reduced Graphene Oxide. *Appl. Catal. B Environ.* **182**, 184–192 (2016).
301. Xu, J. *et al.* Enhanced Photocatalytic Activity of TiO₂ in Visible and Infrared Light through the Synergistic Effect of Upconversion Nanocrystals and Quantum Dots. *Mater. Res. Express* **6**, 025055 (2018).
302. Guo, X. *et al.* Enhanced Near-infrared Photocatalysis of NaYF₄:Yb,Tm/CdS/TiO₂ Composites. *Dalton Trans.* **43**, 1048–1054 (2013).
303. Huang, H. *et al.* Efficient Near-infrared Photocatalysts based on NaYF₄:Yb³⁺,Tm³⁺@NaYF₄:Yb³⁺,Nd³⁺@TiO₂ Core@shell Nanoparticles. *Chem. Eng. J.* **361**, 1089–1097 (2019).
304. Wang, W., Ding, M., Lu, C., Ni, Y. & Xu, Z. A Study on Upconversion UV-vis-NIR Responsive Photocatalytic Activity and Mechanisms of Hexagonal Phase

- NaYF₄:Yb³⁺,Tm³⁺@TiO₂ Core-shell Structured Photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* **144**, 379–385 (2014).
305. Chen, Y. *et al.* Direct Synthesis of Hexagonal NaGdF₄ Nanocrystals from a Single-Source Precursor: Upconverting NaGdF₄:Yb³⁺,Tm³⁺ and Its Composites with TiO₂ for Near-IR-Driven Photocatalysis. *Chem. Asian. J.* **9**, 2415–2421 (2014).
306. Zhang, L. *et al.* Synthesis of LiYF₄:Yb,Er Upconversion Nanoparticles and its Fluorescence Properties. *J Nanosci Nanotechnol* **14**, 4710–4713 (2014).

Chapitre 2. Protocoles expérimentaux et techniques de caractérisation

Table des matières

2.1. Matériels.....	111
2.2. Protocoles de synthèse	113
2.2.1. Synthèse des nanoparticules d'upconversion.....	113
2.2.2. Modification de surface des nanoparticules d'upconversion	115
2.2.2.a. Échange de l'oléate par un silsesquioxane.....	115
2.2.2.b. Enrobage de silice à travers la méthode de Stöber modifiée	115
2.2.2.c. Enrobage de silice par microémulsion en phase inverse	116
2.2.3. Préparation des composites sans cœur d'upconversion	117
2.2.3.a. Synthèse des nanoparticules de silice	117
2.2.3.b. Synthèse de nanoparticules et de nanobâtonnets de ZnO	117
2.2.3.c. Synthèse de SiO ₂ @ZnO par hétérocoagulation.....	119
2.2.3.d. Synthèse de SiO ₂ @ZnO par voie hydrothermale assistée par micro-ondes	120
2.2.4. Préparation des photocatalyseurs composites avec cœur d'upconversion.....	121
2.2.4.a. Synthèse de UCNP@SiO ₂ @ZnO par hétérocoagulation.....	121
2.2.4.b. Synthèse de UCNP@SiO ₂ @ZnO par voie hydrothermale assistée par micro-ondes	122
2.3. Tests photocatalytiques.....	123
2.3.1. Sous rayonnement UV	123
2.3.2. Sous rayonnement proche infrarouge.....	125
2.4. Techniques de caractérisation	127
2.4.1. Spectrométrie UV-visible-proche infrarouge.....	127

2.4.2.	Diffusion dynamique de la lumière et potentiel zêta.....	128
2.4.3.	Diffraction des rayons X	130
2.4.4.	Microscopie électronique en transmission et spectroscopie à rayons X à dispersions d'énergie.....	131
2.4.5.	Microscopie électronique à balayage	133
2.4.6.	Spectroscopie de photoluminescence	134
2.4.7.	Conductivité micro-ondes résolue en temps	135
	Références	139

Partie 1

Matériels

Cette partie est dédiée à la liste des produits chimiques utilisés au cours des étapes de synthèse ou de caractérisation des différents matériaux. Ces produits sont généralement de grade analytique ou de qualité réactif ACS.

Le trifluoacétate de lithium $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Li}$ (97%), l'acide trifluoroacétique CF_3COOH (99%), l'oxyde d'yttrium (III) Y_2O_3 (99,999%, REacton), l'oxyde d'ytterbium (III) Yb_2O_3 (99,998%, REacton), l'oxyde de thulium (III) Tm_2O_3 (99,997%, REacton), l'acide oléique OA (90%, grade technique), l'1-octadécène ODE (90%, grade technique), le polyvinylpyrrolidone PVP 40000 et l'hexaméthylènetétramine HMTA (>99%, réactif ACS) ont été commandés chez Alfa Aesar.

Le nitrate de zinc hexahydraté $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99\%$), l'orthosilicate de tétraéthyle TEOS ($\geq 99\%$), l'éther 4-tert-octylphénylique de polyéthylène glycol Triton X-45, la Rhodamine B (pour fluorescence), le phénol ($\geq 99\%$) et le TiO_2 P25 ($\geq 99,5\%$, 21 nm) ont été achetés chez Sigma-Aldrich.

Le octakis(tétraméthylammonium)-T8-silsesquioxane (TMA-POSS, voir Figure 2.1) est un polyanion cubique de silicium, fourni par Gelest.

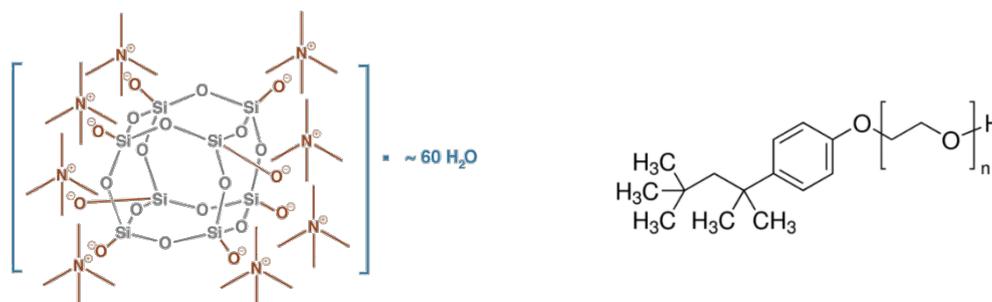


Figure 2.1. Structure du TMA-POSS (à gauche) et du Triton X-45 (à droite).

L'acétate de zinc dihydraté $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99\%$, réactif ACS) a été commandé chez Fluka.

Le citrate de sodium NaCit ($>99\%$, réactif ACS), l'hydroxyde de potassium KOH ($\sim 85\%$) et la solution d'ammoniaque NH_3 25% (EMSURE) ont été achetés chez Merck.

Le diéthyl éther $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ absolu (Normapur), l'éthanol EtOH 96% et le méthanol MeOH absolu (Normapur) ont été achetés chez VWR.

La solution d'ammoniaque NH_3 30% (réactif ACS), le chloroforme CHCl_3 ($\geq 99\%$, RPE) et le cyclohexane C_6H_{12} ($\geq 99,8\%$, réactif ACS) ont été commandés chez Carlo Erba.

L'eau utilisée est soit distillée, soit ultra-pure. Cette dernière présente une résistivité de 18,2 $\text{M}\Omega/\text{cm}$ à 25°C et est produite un appareil de purification Direct-Q UV de Merck Millipore.

Partie 2

Protocoles de synthèse

Divers protocoles de synthèse ont été employés dans la préparation des nanoparticules d'upconversion (UCNPs), dans l'enrobage de silice de ces UCNPs, dans la synthèse des nanobâtonnets d'oxyde de zinc (ZnO NBs), des nanoparticules de silice (SiO₂ NPs), des nanocomposites, etc. Ces différents protocoles sont détaillés ci-après.

2.2.1. Synthèse des nanoparticules d'upconversion

Le protocole suivi pour la synthèse des nanoparticules de LiYF₄:Yb³⁺(25%),Tm³⁺(0,5%), est celui « one-pot » publié par Cheng et al.¹ Des travaux antérieurs ont établi, pour un protocole de synthèse très similaire, que la composition chimique en terres rares des UCNPs est identique à la composition chimique de la solution de synthèse.² Les teneurs en Yb³⁺ et Tm³⁺ indiquées sont donc celles de la solution de synthèse (une teneur en Yb³⁺ de 26 ± 5% a, par ailleurs, été mise en évidence à partir de l'analyse EDX, ce qui est cohérent avec la valeur attendue sur la base de la composition de la solution de synthèse).

La première étape consiste à préparer 2,5 mmol de fluoroacetate de terre rare qui sont les précurseurs pour la préparation des UCNPs. Pour cela, 210,3 mg de Y₂O₃, 123,2 mg de Yb₂O₃ et 2,4 mg de Tm₂O₃ sont ajoutés à 5 mL de CF₃COOH et 5 mL d'eau distillée dans un ballon tricol de 100 mL. La solution opaque est laissée sous agitation et reflux à 80°C, jusqu'à ce qu'elle soit transparente. Ensuite, la température est abaissée à 60°C et le solvant est laissé à évaporer au moins une nuit. Le ballon contient alors les précurseurs organofluorés secs.

Les UCNPs sont obtenues par décomposition thermique de ces précurseurs. Pour cela, 2,5 mmol de CF₃CO₂Li sont introduits dans le ballon tricol contenant les précurseurs secs, de même que 20 mL d'OA (acide oléique) et 20 mL ODE (1-octadécène). Le mélange est chauffé à 110°C tout en dégazant avec une pompe à vide, pendant 30 min (Le but de cette étape est

d'éliminer l'eau présente dans l'octadécène et dans l'acide oléique de grade technique et d'éviter ainsi de dangereuses projections si de l'eau reste dans le milieu lors de l'étape suivante). Après cela, le ballon est placé sous flux d'argon et la température du mélange est montée à 330°C (durée ~15 min), sous agitation vigoureuse. Le mélange est maintenu à cette température pendant 1 h.

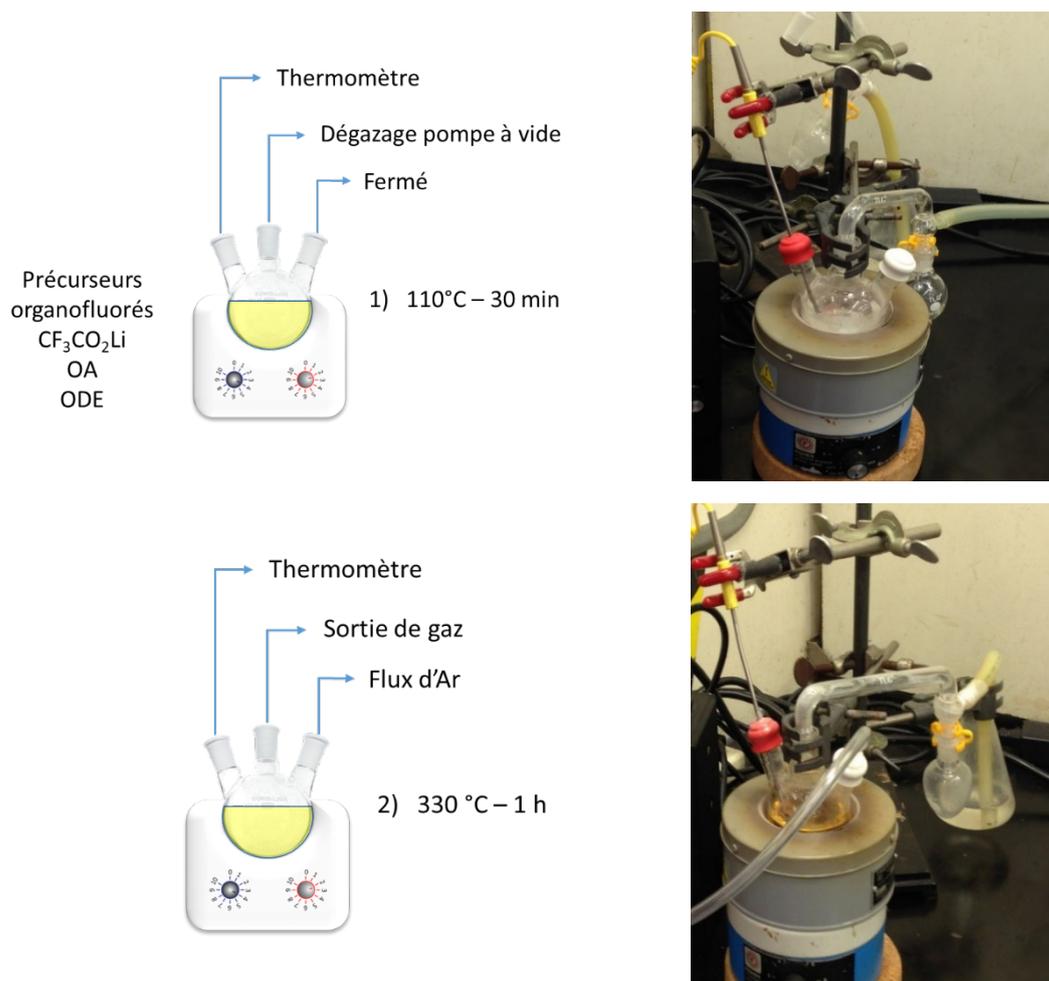


Figure 2.2. Photos du montage pour la préparation des UCNPs : à l'étape de dégazage à l'aide d'une pompe à vide (au-dessus) et juste avant chauffage à 330°C (en-dessous).

Par la suite, le mélange est laissé à refroidir jusqu'à température ambiante, sous flux d'argon et agitation magnétique. Les UCNPs sont précipitées par addition d'éthanol et centrifugées à 6000 g pendant 15 min. Les nanoparticules sont lavées 2 fois dans un mélange cyclohexane/éthanol 1:4 (v/v), sous les mêmes conditions de centrifugation. Une fois lavées, les UCNPs sont redispersées dans 20 mL de cyclohexane et conservées à température ambiante. Cette méthode conduit à la récupération de ~380 mg d'UCNPs à l'issue de l'ensemble des étapes (étapes de lavage incluses, soit un rendement de synthèse supérieur à 85%).

2.2.2. Modification de surface des nanoparticules d'upconversion

2.2.2.a. Échange de l'oléate par un silsesquioxane

Le protocole établi pour l'échange de ligands décrit ci-dessous est inspiré de celui rapporté par Frankamp et al., avec quelques modifications. Il consiste à remplacer les ligands oléates, hydrophobes par des polyanions cubiques de silicium.³

De manière standard, 10 mL d'une suspension d'UCNPs à 10 mg/mL dans le cyclohexane sont ajoutés à 10 mL de TMA-POSS à 50 mg/mL dissout dans de l'eau ultra-pure. Après avoir introduit 15 mL d'éthanol, le mélange est agité à l'aide d'un vortex environ 30 s et laissé à décanter pendant 15 min. Un volume supplémentaire d'éthanol peut être introduit pour accélérer la séparation de phase. La phase organique est ensuite séparée de la phase aqueuse. La phase aqueuse contient à cette étape plus de 90% des nanoparticules initialement présentes dans la phase organique. La phase aqueuse est lavée trois fois avec de l'éthanol ou de l'eau par centrifugation (12 000 g, 30 min). Les nanoparticules sont finalement conservées dans l'éthanol à 4°C.

Les UCNPs, dispersées dans l'éthanol après échange de l'oléate par le TMA-POSS, seront nommées UCNP-POSS.

2.2.2.b. Enrobage de silice à travers la méthode de Stöber modifiée

Le protocole s'inspire des conditions établies par Fujii et al.,⁴ avec de légères modifications.

Un solution éthanolique de 20 mL, contenant 1 mg/mL de UCNP-POSS, est préparée. Elle est placée sous ultrasons pendant 10 min, avant ajout de 40 µL de TEOS sous agitation à 500 rpm. Après 5 min d'agitation, 1,65 mL d'une solution de NH₃ 30% sont introduit et le mélange est laissée sous agitation à 500 rpm pendant 2 h. Finalement, les nanoparticules sont lavées trois fois dans l'éthanol par centrifugation (10 000 g, 20 min) et conservées dans l'éthanol à température ambiante.

2.2.2.c. Enrobage de silice par microémulsion en phase inverse

Le protocole utilisé pour l'enrobage de silice des UCNPs par microémulsion en phase inverse est similaire à celui établi par Mahalingham et al.,⁵ avec certains changements.

Lorsque les UCNPs ont longtemps été conservées, une agglomération a lieu. Pour les redisperser et éviter un enrobage de silice inhomogène, un traitement préalable est donc effectué. En général, une solution d'UCNPs à 10 mg/mL dispersées dans le cyclohexane est mélangée à un volume équivalent d'acide oléique (proportion cyclohexane/acide oléique 1:1 (v/v)). Puis le mélange est homogénéisé avant qu'il ne soit laissé 30 min dans un bain sous ultrasons. Le mélange est par la suite agité à température ambiante pendant au minimum 24 h. Les UCNPs sont ensuite précipitées par ajout d'éthanol (proportion cyclohexane/éthanol 1:4 (v/v)) et centrifugées à 6000 g pendant 15 min. Les nanoparticules sont lavées 2 fois dans le mélange cyclohexane/éthanol, sous les mêmes conditions de centrifugation. Une fois lavées, les UCNPs sont finalement redispersées dans le cyclohexane. La redispersion des UCNPs est vérifiée par mesure de diffusion dynamique de la lumière et le traitement peut être amené à être répété si la stabilité colloïdale des UCNPs n'est pas satisfaisante.

Une solution de 12,5 mL d'UCNPs à 4 mg/mL dans le cyclohexane est préparée et 125 µL de Triton X-45 sont ajoutés. Le mélange est agité pendant 10 min à 600 rpm. Puis, 500 µL de Triton X-45 et 100 µL d'une solution de NH₃ 25% sont introduits et le mélange est laissé 15 min dans un bain à ultrasons. Ensuite, il est mis sous agitation (600 rpm), avant l'ajout rapide de 50 µL de TEOS. Suite à cet ajout, le mélange est laissé sous agitation pendant 48 h à 600 rpm. À l'issue de ce temps, 7 mL d'éthanol sont ajoutés pour déstabiliser la microémulsion en phase inverse et les nanoparticules flocculent. La phase organique est éliminée et les nanoparticules sont ensuite lavées 4 fois dans l'éthanol par centrifugation (10 000 g, 20 min) et conservées dans l'éthanol.

Ces conditions conduisent à la formation d'une couche de silice de 6 nm. L'épaisseur de la couche de silice peut être modifiée en variant le volume de TEOS introduit (12,5 µL à 150 µL). Les UCNPs enrobées de silice obtenues à travers cette méthode seront décrites sous la dénomination UCNP@SiO₂-X, avec X l'épaisseur de la couche de silice.

2.2.3. Préparation des composites sans cœur d'upconversion

2.2.3.a. Synthèse des nanoparticules de silice

Ici, le protocole repris est celui publié par Arriagada et al.,^{6,7} avec de légères modifications.

Dans un premier temps, 6,350 g de Triton X-45 sont mélangés avec 43,2 mL de cyclohexane et 0,318 mL d'une solution de NH₃ 30%. Le mélange est agité 20 min vigoureusement à température ambiante. Puis, 0,316 mL de TEOS sont introduits rapidement et le mélange final est agité à température ambiante et à 200 rpm, pendant 96 h. Au bout de ce temps, l'addition de 25 mL d'éthanol permet la déstabilisation de la microémulsion en phase inverse et les SiO₂ NPs flocculent. La phase organique est éliminée et les nanoparticules sont ensuite lavées 5 fois dans l'éthanol par centrifugation (12000 g, 30 min). Les SiO₂ NPs sont conservées dans l'éthanol à température ambiante.

Pour des besoins importants en SiO₂ NPs, le volume de microémulsion en phase inverse, ainsi que ceux de tous les réactifs, ont été multipliés par six.

2.2.3.b. Synthèse de nanoparticules et de nanobâtonnets de ZnO

Ici, le protocole repris est celui publié par Seow et al., avec de légères modifications.⁸

La synthèse des nanobâtonnets de ZnO (ZnO NBs) est réalisée de la manière suivante. Dans un ballon de 250 mL, 1,47 g de Zn(CH₃COO)₂·2H₂O sont mélangés avec 62,5 mL de méthanol absolu. Le mélange est chauffé à reflux avec un bain d'huile à 60°C sous agitation moyenne. Une fois la température de 60°C atteinte, le mélange est maintenu à cette température pendant 15 min. Après ce temps, 32,5 mL de méthanol absolu contenant 0,64 g de KOH sont introduits goutte à goutte à l'aide d'une ampoule à brome, sous agitation vigoureuse. La réaction est ensuite continuée à 60°C pendant 2 h sous agitation moyenne. À l'issue de cette première phase la solution contient des nanoparticules sphériques de ZnO.

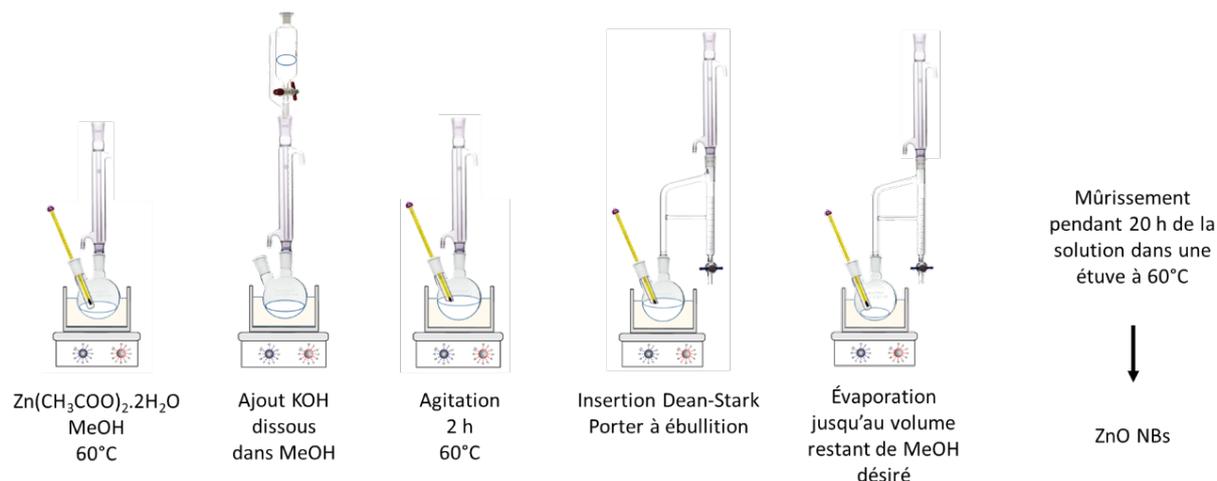


Figure 2.3. Illustration des étapes de synthèse des ZnO NBs.

Pour la deuxième phase (qui consiste à faire croître des ZnO NBs par attachement orienté des nanoparticules sphériques), un Dean Stark est inséré au montage à reflux et le mélange est porté à ébullition. Le méthanol est évaporé jusqu'à ce qu'il ne reste que 20%, 15% ou 10% du volume initial, selon le rapport d'aspect (longueur/largeur) désiré pour les ZnO NBs.

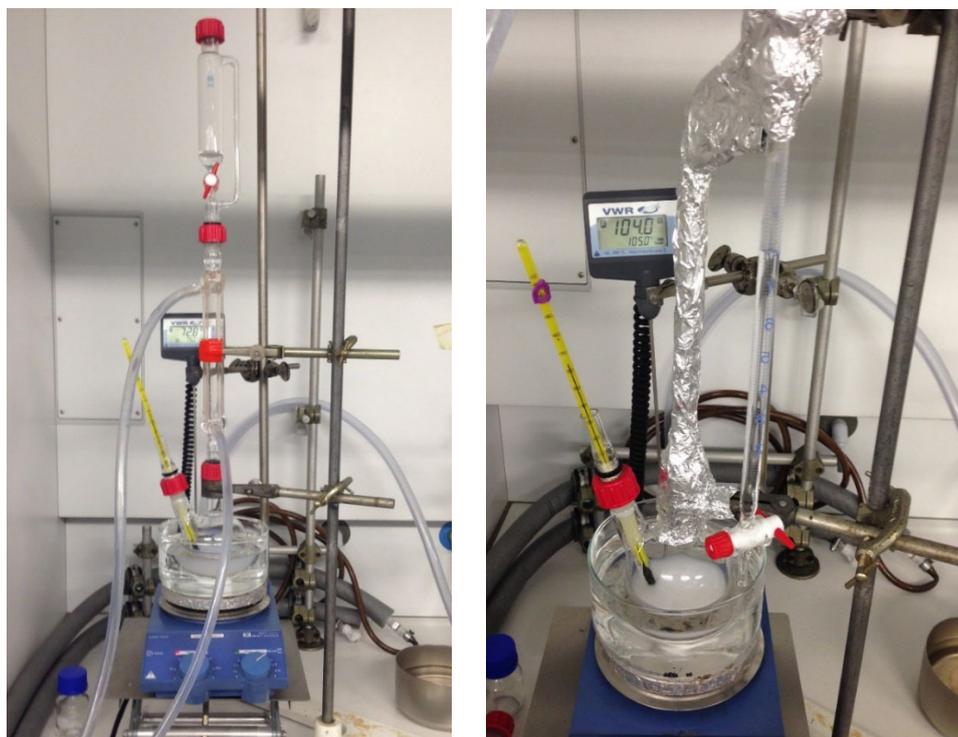


Figure 2.4. Photos du montage pour la préparation des ZnO NBs au cours de l'ajout de la solution de KOH (à gauche) et au cours de l'évaporation du méthanol après insertion du Dean Stark (à droite).

Le mélange est transféré par la suite dans une étuve chauffée à 60°C et laissé sous agitation à 250 rpm pendant 20 h. À la fin des 20 h, la solution est laissée à refroidir au repos. Les ZnO

NBs flocculent et le surnageant est éliminé après 2 h. Les nanobâtonnets sont ensuite lavés trois fois par floculation en ajoutant 25 mL de méthanol absolu. Finalement, ils sont conservés dans du méthanol/chloroforme 4:1 (v/v) à 4°C. Cette méthode conduit en moyenne à 460 mg de produit récupéré, soit un rendement de synthèse autour de 72%.

Les ZnO NBs de différents rapports d'aspect seront désignés sous l'appellation suivante : ZnO NB-X, avec X le rapport d'aspect des nanobâtonnets variant entre 2 et 4,3.

Les ZnO NBs avec le plus haut rapport d'aspect, ZnO NB-7,3, ont quant à eux, été obtenus en doublant la quantité des précurseurs, tout en conservant le volume total de méthanol à 95 mL et en évaporant le méthanol jusqu'à 10% du volume initial lors de l'étape de concentration.

Pour la synthèse des ZnO NPs, le protocole décrit est modifié. La masse de KOH est ajustée à 0,74 g. La réaction est arrêtée à la fin des 2 h sous reflux et le mélange est transféré dans un flacon et laissé à refroidir au repos. Après leur floculation, les ZnO NPs sont lavées et conservées de la même manière que les ZnO NBs.

2.2.3.c. Synthèse de SiO₂@ZnO par hétérocoagulation

De manière standard, 20 mL de SiO₂ NPs à 3 mg/mL dans l'éthanol sont rapidement introduits dans 100 mL de ZnO NBs à 1,8 mg/mL dans du méthanol/chloroforme 4:1 (v/v), sous agitation à 600 rpm. Le rapport massique de mélange r , équivalent à $m(\text{ZnO})/m(\text{SiO}_2)$, est ici de 3. Le mélange est ensuite agité pendant 2 h. Les composites sont ensuite lavés trois fois par centrifugation à 3000 g pendant 20 min, avec un mélange éthanol/eau distillée 1:1 (v/v). Les composites sont séchés à 30°C pendant la nuit et conservés au sec dans un dessiccateur sous vide.

Les composites obtenus par cette méthode seront décrits sous la dénomination SiO₂@ZnO NB-X, avec X le rapport d'aspect des ZnO NBs adsorbés sur les SiO₂ NPs. Outre la variation du rapport d'aspect, le rapport massique r a également été modulé tout comme le temps de réaction.

2.2.3.d. Synthèse de SiO₂@ZnO par voie hydrothermale assistée par micro-ondes

Le protocole décrit ci-dessous est inspiré des travaux de Yang et al.,⁹ avec plusieurs changements. Ce protocole est en deux étapes, la première étape consistant à décorer la surface de la silice avec des germes de ZnO et la deuxième à faire croître ces germes en nanobâtonnets au cours d'un traitement thermique avec chauffage micro-ondes.

Pour la première étape, nous avons choisi une approche différente de celle suivie par Yang et al. qui a consisté à adsorber des germes de ZnO à la surface des SiO₂ NPs par hétérocoagulation (dans le protocole de Yang et al. la croissance des germes de ZnO se fait directement en présence des particules de silice mais les essais de synthèse effectués en suivant ce protocole n'ont pas donné de résultats probants). Les SiO₂ NPs possédant des germes de ZnO à leur surface seront nommées SiO₂@ZnO NPs. De manière standard, 56 mL de SiO₂ NPs à 5 mg/mL dans l'éthanol sont rapidement introduits dans 140 mL de ZnO NPs à 2 mg/mL dans le méthanol/chloroforme 4:1 (v/v), sous agitation à 600 rpm. Le rapport massique de mélange r est ici de 1. Le mélange est ensuite agité pendant 1 h. Les SiO₂@ZnO NPs sont récupérés par centrifugation à 5000 g pendant 15 min puis conservés au sec. Cette préparation conduit à la formation en moyenne de 500 mg de SiO₂@ZnO NPs.

Pour la seconde étape, 50 mg de SiO₂@ZnO NPs sont ajoutés à 50 mL d'eau ultra-pure et redispersés à l'aide d'un bain à ultrasons pendant 5 min. Ensuite, 325 mg de PVP et 260 mg de Zn(NO₃)₂.6H₂O sont introduits à la solution. Le mélange est agité vigoureusement pendant 15 min. Puis, une solution de HMTA, préparée en dissolvant 129 mg de HMTA dans 50 mL d'eau ultra-pure, est ajoutée au mélange. L'agitation vigoureuse est poursuivie 15 min.

Par la suite, le mélange est placé dans un autoclave d'un réacteur micro-ondes Synthos 3000 d'Anton Paar. La puissance d'irradiation est limitée à 300 W, la température de chauffage est de 100°C et le temps de réaction est de 30 min. Dans ces conditions, la température de 100°C est atteinte au bout de 4 min 30 s, soit une rampe de montée en température de 19°C/min (Figure 2.5). Le produit formé est ensuite lavé par centrifugation (10 000 g, 20 min), trois fois avec de l'éthanol et une fois avec un mélange éthanol/eau distillée 1:1 (v/v). Les composites sont finalement séchés à 30°C pendant la nuit et conservés au sec dans un dessiccateur sous vide.

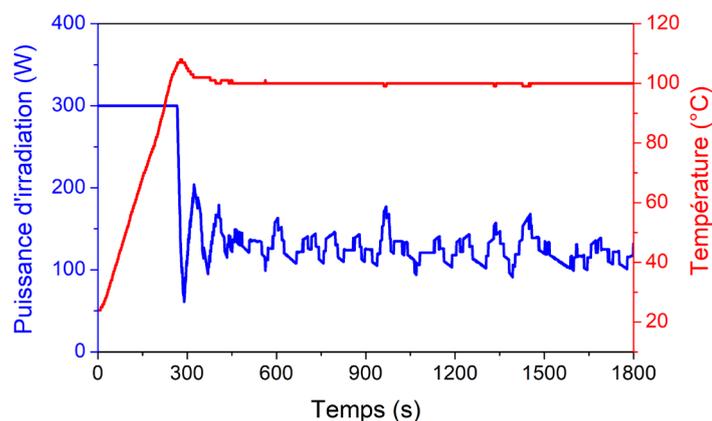


Figure 2.5. Montée en température sous irradiation micro-ondes limitée à 300 W (en bleu) et évolution de la température (en rouge) au sein des réacteurs.

Plusieurs conditions ont été modifiées afin de vérifier leur influence sur la formation des composites $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$. Les concentrations en $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ainsi qu'en HMTA ont été variées afin de moduler le pourcentage massique en ZnO au sein du composite formé. Par ailleurs, l'influence du pH de la solution avant irradiation a été étudiée. D'autres agents capping (e.g. citrate de sodium) ont été introduits à la place du PVP pour varier la morphologie des composites finaux.

Les composites produits à travers la variation de la concentration en précurseurs seront appelés $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ HT-X, avec X faisant référence à la concentration en précurseurs. Les composites $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ réalisés en remplaçant le PVP par du citrate de sodium seront référencés $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NaCit-Y, avec Y la concentration introduite en citrate de sodium. Ceux préparés en modulant le pH initial du mélange réactionnel seront nommés $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ pH-Z, avec Z le pH choisi.

2.2.4. Préparation des photocatalyseurs composites avec cœur d'upconversion

2.2.4.a. Synthèse de $\text{UCNP}@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ par hétérocoagulation

De manière standard, 15 mL d'une solution de $\text{UCNP}@\text{SiO}_2$ à 4 mg/mL dans l'éthanol sont rapidement introduit dans 75 mL de ZnO NBs à 1,6 mg/mL dans le méthanol/chloroforme 4:1 (v/v), sous agitation à 600 rpm. Le rapport massique de mélange r , équivalent à $m(\text{ZnO})/m(\text{UCNP}@\text{SiO}_2)$, est ici de 2. Le mélange est ensuite agité pendant 2 h. Les

composites sont ensuite lavés trois fois par centrifugation à 3000 g pendant 20 min, avec un mélange éthanol/eau distillée 1:1 (v/v). Les composites sont séchés à 30°C pendant la nuit et conservés au sec dans un dessiccateur sus vide.

Les composites ainsi préparés seront par la suite nommés UCNP@SiO₂@ZnO NB-X, avec X le rapport d'aspect des ZnO NBs adsorbés sur les UCNP@SiO₂.

2.2.4.b. Synthèse de UCNP@SiO₂@ZnO par voie hydrothermale assistée par micro-ondes

La première étape consiste à adsorber des germes de ZnO à la surface des UCNP@SiO₂, par hétérocoagulation. Les composites qui en résultent seront nommés UCNP@SiO₂@ZnO NPs. De manière standard, 25 mL de UCNP@SiO₂ NPs à 5 mg/mL dans l'éthanol sont rapidement introduits dans 62,5 mL de nanoparticules de ZnO à 2 mg/mL dans le méthanol/chloroforme 4:1 (v/v), sous agitation à 600 rpm. Le rapport massique de mélange r est ici de 1. Le mélange est ensuite agité pendant 1 h. Les composites UCNP@SiO₂@ZnO NPs sont récupérés par centrifugation à 5000 g pendant 15 min puis conservés au sec dans un dessiccateur sous vide. Cette préparation conduit à la formation en moyenne de 200 mg de UCNP@SiO₂@ZnO NPs.

Dans la seconde étape, 50 mg de UCNP@SiO₂@ZnO NPs sont ajoutés à 50 mL d'eau ultra-pure et redispersés à l'aide d'un bain à ultrasons pendant 5 min. Ensuite, 325 mg de PVP et 195 mg de Zn(NO₃)₂.6H₂O sont introduits à la solution. Le mélange est agité vigoureusement pendant 15 min. Puis, une solution de HMTA, préparée en dissolvant 129 mg de HMTA dans 50 mL d'eau ultra-pure, est ajoutée au mélange. L'agitation vigoureuse est poursuivie 15 min.

Par la suite, le mélange est chauffé dans un l'autoclave d'un réacteur micro-ondes Synthos 3000 d'Anton Paar. La puissance d'irradiation est limitée à 300 W, la température de chauffage est de 100°C et le temps de réaction est de 30 min. Le produit formé est ensuite lavé par centrifugation (10 000 g, 20 min), trois fois avec de l'éthanol et une fois avec un mélange éthanol/eau distillée 1:1 (v/v). Les composites obtenus sont finalement séchés à 30°C pendant la nuit et conservés au sec dans un dessiccateur sous vide.

Les composites synthétisés seront décrits sous la dénomination UCNP@SiO₂@ZnO X, avec X faisant référence au principal paramètre changé au cours de la synthèse.

Partie 3

Tests photocatalytiques

Les activités photocatalytiques des catalyseurs formés ont été évaluées sous illumination UV à 365 nm ou bien sous rayonnement laser à 976 nm. Cette partie rapporte les conditions généralement employées dans la caractérisation des activités photocatalytiques, sous ces deux types d'irradiation.

2.3.1. Sous rayonnement UV

De manière standard, une solution aqueuse de 8 mL de Rhodamine B ou de phénol à une certaine concentration est préparée. Puis, 8 mg du photocatalyseur considéré sont introduits dans cette solution, de façon à réaliser une suspension où la concentration en photocatalyseur est de 1 mg/mL. Le mélange remplit un photoréacteur Ace Glass 7880-60 et un flux de dioxygène ayant un débit de 18 cm³/min est introduit dans le photoréacteur (Figure 2.6).

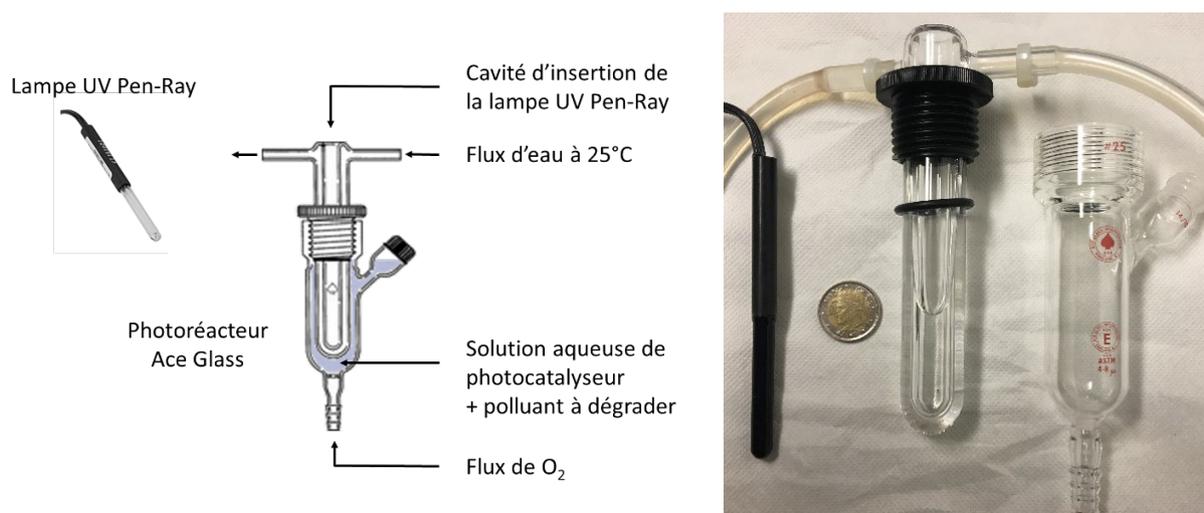


Figure 2.6. Illustration du montage photocatalytique sous rayonnement UV et photographie du photoréacteur.

Le système est maintenu ainsi, dans le noir pendant 30 min, pour s'assurer que l'équilibre adsorption-désorption soit atteint. Ensuite, le test photocatalytique est commencé

par l'illumination de la solution par une lampe UV 365 nm (Analytic Jena, UVP Pen-Ray, modèle 11SC-1L, intensité de $1255 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, voir Figure 2.7 pour le spectre d'émission de la lampe). La température est maintenue à 25°C via une circulation d'eau venant d'un bain thermostaté dans la paroi double enveloppe en quartz entre la lampe et la solution. Le suivi de la réaction photocatalytique s'effectue par des prélèvements de $100 \mu\text{L}$, qui sont réalisés à des intervalles de temps réguliers. Ces prélèvements sont centrifugés à 15000 g pendant 20 min et les surnageants sont analysés par spectrométrie UV-visible.

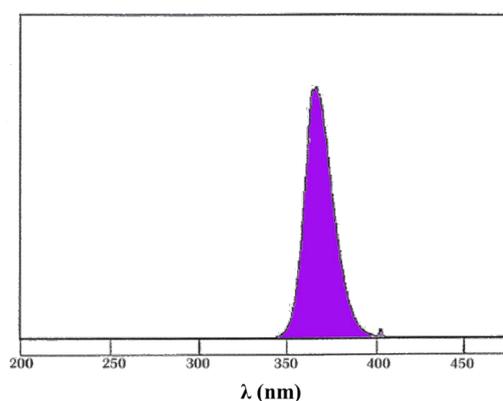


Figure 2.7. Spectre d'émission de la lampe UV 365 nm.

Concernant les tests photocatalytiques en présence de Rhodamine B, différentes concentrations ont été utilisées selon les photocatalyseurs employés : 50 ppm avec ZnO NBs et $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NBs, 10 ppm avec les composites préparés par la voie hydrothermale assistée par micro-ondes. Pour comparer les photocatalyseurs issus de différentes méthodes de synthèse, la concentration en Rhodamine B ou en phénol est de 20 ppm .

Afin de tracer C_t/C_0 , où C_t est la concentration en fonction du temps d'irradiation t et C_0 est celle à $t = 0 \text{ min}$, les absorbances au temps t des solutions (à 554 nm pour la Rhodamine B et à 270 nm pour le phénol - valeurs de la longueur d'onde d'absorption maximale, voir Figure 2.8) ont été divisées par l'absorbance à $t = 0 \text{ min}$. À noter que, dans le cas du phénol, plusieurs sous-produits du phénol ont une longueur d'onde d'absorption maximale autour de 270 nm ; la variation en absorbance à 270 nm ne reflète donc pas exactement la variation de concentration (et donc la première étape de dégradation du phénol) mais plus généralement la dégradation du phénol et de certains de ses sous-produits. Il est, en théorie, possible de réaliser une déconvolution de cette bande pour arriver à un suivi plus fin de la réaction mais cela n'a pas été nécessaire pour notre étude puisque la diminution de l'intensité de la bande à 270 nm est suffisamment franche pour traduire une dégradation du phénol et de ses sous-produits.¹⁰

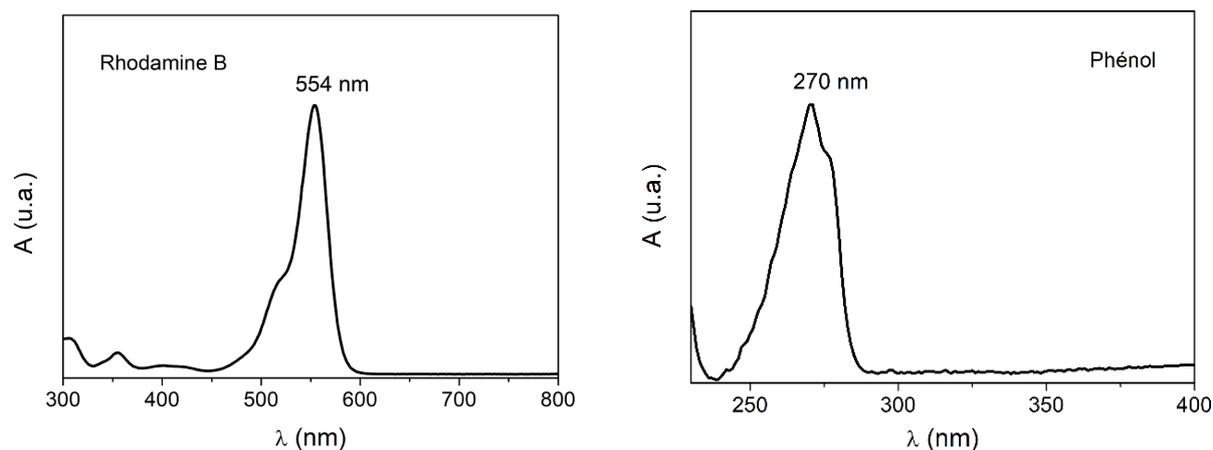


Figure 2.8. Spectres UV-visible d'une solution aqueuse de Rhodamine B (à gauche) et de phénol (à droite).

La réaction de décoloration des solutions de Rhodamine B étant de pseudo-premier ordre, la constante cinétique apparente k_{app} de décoloration a été déterminée pour chaque test selon l'Éq. 2.1 ; avec C_t la concentration en colorant en fonction du temps d'irradiation t et C_0 la concentration en colorant à $t = 0$ min.

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = -k_{app} * t \quad \text{Éq. 2.1}$$

2.3.2. Sous rayonnement proche infrarouge

De manière standard, une solution aqueuse de 3 mL de Rhodamine B à 10 ppm est préparée. Ensuite, 3 mg de photocatalyseur sont ajoutés (pour une concentration en photocatalyseur dans la solution de 1 mg/mL). Le mélange est introduit dans une cuvette en quartz et laissé dans le noir sous agitation moyenne durant 12 h. Le test photocatalytique est par la suite initié sous illumination à 976 nm, par un laser à fibre (Shanghai Dream Laser, 1,3 W maximum) ayant un diamètre de 400 μm et une densité de puissance de 1900 W/cm^2 (Figure 2.9).

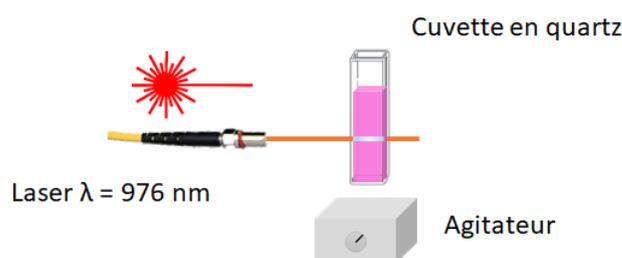


Figure 2.9. Illustration du montage photocatalytique sous illumination laser à 976 nm.

En sortie de fibre, le laser commercial a un diamètre de 200 μm et est fortement divergent. Un jeu de lentilles a été utilisé pour le collimater dans un premier temps puis le focaliser dans la solution. À travers ce jeu de lentilles, le diamètre du laser a été fixé à 400 μm dans la solution. Le montage optique, acquis chez Thorlabs, est décrit dans la partie 2.4.6 page 134 et montré dans la Figure 2.12 de la même page.

Le suivi de la réaction photocatalytique s'effectue par des prélèvements de 50 μL (un volume suffisamment petit –par rapport au volume total de 3 mL– pour que cela n'ait pas d'incidence sur la cinétique de la réaction), qui sont réalisés à des intervalles de temps réguliers. Ces prélèvements sont centrifugés à 15000 g pendant 20 min et les surnageants sont analysés par spectrométrie UV-visible.

Partie 4

Techniques de caractérisation

Les divers matériaux synthétisés ont été caractérisés par différentes techniques, apportant des informations sur leurs propriétés morphologiques, optiques ou encore électroniques. Cette partie décrit les techniques de caractérisation utilisées ainsi que les conditions d'acquisition des données.

2.4.1. Spectrométrie UV-visible-proche infrarouge

Cette technique simple et rapide permet de mesurer l'absorbance de solutions (en transmission) ou de solides (en réflexion), à une longueur d'onde particulière ou sur tout un domaine spectral. L'absorption est liée aux transitions électroniques au sein des molécules ou des matériaux, sous les radiations considérées.

Le spectrophotomètre utilisé est un appareil Cary 50 d'Agilent. Les spectres d'absorbance de solutions sont acquis sous un domaine de longueurs d'onde allant de 230 nm à 1100 nm, avec un pas de 1 nm. Avant toute acquisition, un blanc est réalisé avec le solvant employé dans la préparation des solutions à analyser.

Plusieurs types d'informations sont extraits des spectres d'absorption obtenus. La spectrométrie UV-visible-proche infrarouge est une technique quantitative. Il est en effet possible de quantifier la concentration du substrat absorbant au sein des solutions grâce à la loi de Beer-Lambert (Éq. 2.2) ; avec A l'absorbance mesurée, I_0 l'intensité du faisceau après traversée d'une cellule de référence contenant seulement le solvant de la solution à mesurer, tandis que I est celle après traversée de la même cellule contenant cette fois la solution, ϵ le coefficient d'extinction molaire en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, l la longueur du trajet optique dans la cellule en cm et C la concentration en substrat en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad \text{Éq. 2.2}$$

Dans le cas des solutions colloïdales contenant un semi-conducteur, le gap d'énergie du semi-conducteur est déterminé par l'application de la relation de Tauc (Éq. 2.3), où α est le coefficient d'absorption, β une constante, E_g le gap du semi-conducteur en eV et $n = \frac{1}{2}$ dans le cas du ZnO car le gap est direct.

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = \beta(h\nu - E_g) \quad \text{Éq. 2.3}$$

Le coefficient d'absorption α est proportionnel à A l'absorbance. Le tracé du diagramme de Tauc, avec $(\alpha h\nu)^{1/n}$ représenté en fonction de $h\nu$, conduit à l'estimation du gap d'énergie du semi-conducteur (Figure 2.10).

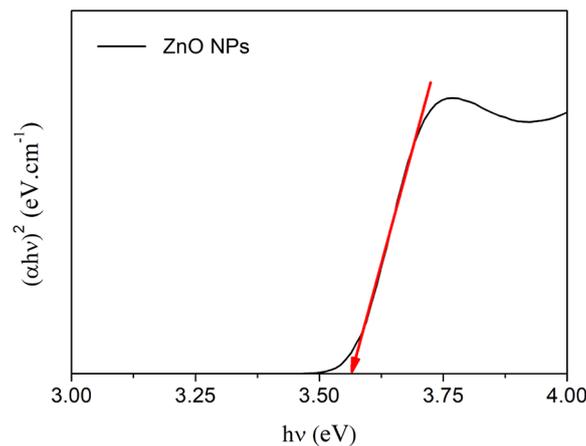


Figure 2.10. Exemple du diagramme de Tauc tracé pour la détermination du gap d'énergie des ZnO NPs synthétisées.

Pour cela, un fit linéaire de la courbe tracée est établi et l'extrapolation à $(\alpha h\nu)^{1/n} = 0$ de ce fit linéaire équivaut au gap d'énergie du semi-conducteur.

2.4.2. Diffusion dynamique de la lumière et potentiel zêta

La diffusion dynamique de la lumière (DLS), aussi connue sous le nom de spectroscopie à corrélation de photons, repose sur la mesure, en fonction du temps et à un angle particulier, de l'intensité des photons diffusés par les particules en solution.¹¹ Au cours de la mesure, les particules se déplacent aléatoirement en milieu liquide selon le mouvement brownien. Ce dernier est affecté par le diamètre de ces particules en m, la température T en K de la solution

et la viscosité η du milieu en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. L'appareil de mesure auto-corrèle mathématiquement les fluctuations temporelles en intensité de photons récoltées, pour en extraire un coefficient de diffusion D_t en $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ relié au diamètre hydrodynamique D_H des particules par la relation de Stokes-Einstein (Éq. 2.4), avec k_B la constante de Boltzmann.

$$D_H = \frac{k_B T}{3\pi\eta D_t} \quad \text{Éq. 2.4}$$

La DLS conduit donc à la détermination du diamètre hydrodynamique de particules, ayant une taille sub-micrométrique et préférentiellement isotropes.

Lorsque la mobilité des particules n'est plus induite par un simple mouvement brownien mais par l'application d'un champ électrique, des informations sont recueillies concernant la charge de la double couche électrique enveloppant les particules en solution. Sous l'impulsion du champ électrique, la vitesse de déplacement des particules dépend de la charge de cette double couche. Cette vitesse est évaluée par électrophorèse laser Doppler et permet donc d'accéder au potentiel zêta ζ . Ce dernier se réfère à la différence de potentiel électrique au niveau du plan de cisaillement, qui se situe entre une couche d'ions dense à la surface des particules (couche de Stern) et une couche diffuse d'ions (couche de Gouy-Chapman).

Pour la détermination du diamètre hydrodynamique ainsi que du potentiel zêta, l'appareil utilisé est un Litesizer 500 d'Anton Paar. La longueur d'onde du laser incident est de 658 nm. De manière standard, les mesures ont été réalisées à 20°C, avec le détecteur situé à 90° (SideScatter), pour des solutions ayant une concentration massique de 0,1 mg/mL. Le milieu de dispersion est soit de l'eau à pH ~ 7 , soit de l'éthanol 96% ou bien un mélange méthanol/chloroforme 4:1 (v/v) selon la nature des particules. Le modèle mathématique utilisé dans l'extraction du diamètre hydrodynamique est l'algorithme de Cumulants. Cet algorithme suppose que la distribution de la taille des particules est gaussienne et monomodale.

De plus, les distributions en taille sont exprimées par l'appareil en intensité, directement corrélées aux intensités de diffusion mesurées dans la solution. Cependant, selon l'approximation de Rayleigh, la relation entre l'intensité de diffusion I liée à une particule d'un diamètre d est la suivante : $I \propto d^6$. Cela est problématique car il est alors possible que l'intensité diffusée due aux particules de grands diamètres (e.g. des agrégats) écrase celle associée aux particules de plus petits diamètres, même si ces particules de grande taille sont très

minoritaires. Pour limiter ce phénomène, les distributions en taille seront présentées en volume, où $I \propto d^3$.

Afin de déterminer, grâce à la théorie de Mie, les distributions de taille en volume depuis celles mesurées en intensité, il est nécessaire de connaître l'indice de réfraction ainsi que l'absorbance de l'échantillon à la longueur d'onde du laser incident. Le Tableau 2.1 regroupe les indices de réfraction à 658 nm des différents matériaux caractérisés tout au long de ce projet. L'absorbance de ces divers matériaux à 658 nm est de 0,001. À noter que la valeur de l'indice de réfraction de la silice est présente par défaut dans l'appareil, tandis que celles de LiYF₄ et du ZnO proviennent respectivement des travaux de Barnes et al.¹² et de Bond¹³.

Tableau 2.1. Indices de réfraction des matériaux listés.

	LiYF ₄	SiO ₂	ZnO
Indice de réfraction	1,4523	1,4563	1,9824

La tension appliquée dans la mesure du potentiel zêta est de 150 V et le modèle de Smoluchowski est préféré pour la détermination du potentiel zêta, dans le cas des solutions où le solvant est polaire (e.g. eau) ; sinon le modèle de Hückel est appliqué.

2.4.3. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique très utile dans la caractérisation de la structure cristalline des poudres. Des informations portant sur la cristallinité, les phases cristallographiques présentes, ou encore la taille des cristallites sont obtenues. Le principe de cette technique repose sur la diffraction des rayons X par les plans réticulaires de structures organisées et se conforme à la loi de Bragg (Éq. 2.5) ; où d_{hkl} est la distance inter-réticulaire des plans d'indice de Miller (h, k, l), θ est l'angle de diffraction, k représente un nombre entier désignant l'ordre de diffraction et λ correspond à la longueur d'onde du rayonnement incident.

$$2d_{hkl} \sin \theta = k\lambda \quad \text{Éq. 2.5}$$

Les diffractogrammes ont été acquis avec un D8 Advance de Bruker équipé d'un détecteur linéaire LynxEye, sous une source de radiation Cu(K_{α1}) dont $\lambda = 0,15406$ nm, avec

2θ compris entre 5° et 90° par pas de $0,05^\circ$. Une fois acquis, les pics du diffractogramme ont été corrigés par l'élimination des contributions dues à Cu $K_{\alpha 2}$.

Pour la détermination des tailles de cristallites, la contribution de la raie $K_{\alpha 2}$ a été extraite en utilisant le logiciel Eva puis les contributions liées à la largeur instrumentale ont été soustraites en utilisant l'alumine corindon comme référence (Éq. 2.6) ; où β est la largeur à mi-hauteur corrigée, β_m correspond à la largeur à mi-hauteur mesurée et $\beta_{Al_2O_3}$ représente la largeur à mi-hauteur du corindon induite par l'instrument pour un pic de diffraction du corindon situé à peu près à la même valeur angulaire que le pic considéré pour l'échantillon analysé.

$$\beta^2 = \beta_m^2 - \beta_{Al_2O_3}^2 \quad \text{Éq. 2.6}$$

Finalement, les tailles de cristallites ont été calculées en utilisant la relation de Scherrer (Éq. 2.7) ; avec d la taille de cristallite, K le facteur de forme, λ la longueur d'onde de radiation, β la largeur à mi-hauteur corrigée du pic analysé et θ la position du pic divisé par 2.

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Éq. 2.7}$$

Le facteur de forme K a été fixé à 0,90 en considérant que les cristallites sont sphériques et la longueur d'onde de radiation λ est de 0,15406 nm puisque la source utilisée est Cu($K_{\alpha 1}$).

2.4.4. Microscopie électronique en transmission et spectroscopie à rayons X à dispersions d'énergie

La microscopie électronique en transmission (MET) est une technique où un faisceau d'électrons est dirigé vers l'échantillon. L'interaction des électrons avec l'échantillon conduit à la formation d'une image par les électrons transmis, détectés par une caméra CCD.

Les clichés MET des divers échantillons ont été obtenus avec un microscope JEOL JEM-1011, ayant une tension d'accélération de 100 kV. Au préalable, une goutte de suspension de l'échantillon à analyser a été déposée sur la face d'une grille en cuivre possédant un film de carbone et séché à température ambiante. L'évaluation de la taille des particules ou de l'épaisseur des enrobages a été faite sur la base du comptage, au minimum de 400 particules, avec le logiciel ImageJ. À partir de ces ≈ 400 mesures, la valeur moyenne \bar{x} et l'écart-type

associé σ sont calculés et les résultats présentés sous le format $\bar{x} \pm \sigma$. L'indice de polydispersité (ou coefficient de variation) est exprimé comme étant l'écart-type divisé par la valeur moyenne.

Afin d'évaluer les ratios massiques en éléments au sein des composites, un analyseur de rayons X à dispersions d'énergie (EDX) couplé à un microscope JEOL JEM-2100Plus a été utilisé. Ce microscope possède une tension d'accélération de 200 kV. Les analyses EDX ont été conduites avec un détecteur à dérive au silicium Oxford Instrument, ayant une dimension de 80 mm². Lors de ces analyses, les zones sondées sont délimitées au sein d'une aire précise, comme l'illustre la Figure 2.11. En général, une quinzaine de particules isolées et 5 ensembles de particules sont analysés.

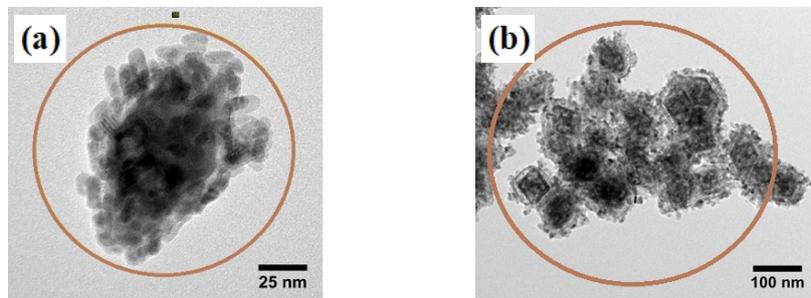


Figure 2.11. Délimitation en rouge des zones sondées dans le cas d'une analyse (a) de particules isolées ou (b) d'un ensemble de particules.

Lors des analyses EDX, deux données influencent la détermination des pourcentages atomiques ou massiques de chaque élément dans la zone sondée : l'épaisseur de l'échantillon ainsi que sa masse volumique. L'épaisseur et la masse volumique jouent un rôle dans l'intensité d'émission I des rayons X sous le flux d'électrons (Éq. 2.8) ; avec I_0 l'intensité initiale, (μ/ρ) le coefficient d'atténuation massique en cm²/g, ρ la masse volumique en g/cm³ et s le trajet en cm au sein de l'échantillon d'épaisseur constante.¹⁴

$$I = I_0 \cdot e^{-(\mu/\rho)\rho s} \quad \text{Éq. 2.8}$$

L'épaisseur a été assimilée au diamètre des divers échantillons. La masse volumique des matériaux est également connue (Tableau 2.2). En revanche, la masse volumique des composites cœur-coquilles ne l'est pas. Son estimation a été réalisée depuis l'Éq. 2.9.

$$\rho_{composite} = \frac{V_{coeur} \cdot \rho_{coeur} + V_{coquille1} \cdot \rho_{coquille1} + V_{coquille2} \cdot \rho_{coquille2}}{V_{composite}} \quad \text{Éq. 2.9}$$

Tableau 2.2. Masse volumique des matériaux listés.

	LiYF ₄	SiO ₂	ZnO
Masse volumique (g/cm ³)	3,97	2,20	5,61

Pour la quinzaine de mesures MET-EDX, les pourcentages massiques réels en matériau (LiYF₄, SiO₂ ou ZnO) sont corrigés depuis les pourcentages massiques mesurés en éléments. Les résultats sont présentés sous le format $\bar{x} \pm \sigma$, avec \bar{x} la valeur moyenne en pourcentage massique des matériaux déterminés depuis les différentes analyses et σ l'écart-type associé.

De plus, le mode STEM (en transmission à balayage) du microscope JEM-2100Plus couplé l'EDX permet une cartographie élémentaire, notamment du silicium ou du zinc au sein des composites par exemple SiO₂@ZnO.

2.4.5. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB), contrairement au MET, permet de visualiser la surface des échantillons et donc de rendre compte de leur relief. Pour cela, un faisceau d'électrons est orienté vers l'échantillon et l'interaction entre les deux induit la formation d'électrons secondaires de plus faible énergie. La détection de ces électrons secondaires en tous points, à travers le balayage du microscope, conduit à la reconstruction imagée du relief de l'échantillon.

Le microscope ayant permis l'acquisition des images MEB est un SU-70 de Hitachi. Le canon est à émission de champ, dont la brillance est supérieure, ce qui permet de garder une bonne résolution même à faible tension. Il a donc été possible d'observer les échantillons à bas voltage (3 kV), favorable en raison de la faible conductivité des échantillons préparés et évitant une étape de métallisation destructive.

La préparation des échantillons est parfois effectuée en déposant quelques gouttes de solution sur des plots en aluminium, laissés à sécher avant observation. Plus couramment, les échantillons antérieurement déposés sur des grilles de microscopie, pour une caractérisation par MET, sont à nouveau observés sur ces grilles par MEB.

2.4.6. Spectroscopie de photoluminescence

Le principe de la spectroscopie de photoluminescence (PL) est d'exciter un échantillon par un flux de photons ayant une énergie particulière et d'observer ensuite les émissions de photons occasionnées par cette irradiation. Dans le cas des nanoparticules d'upconversion (UCNPs), la spectroscopie de photoluminescence offre la possibilité de suivre leur luminescence d'upconversion.

Le spectrophotomètre utilisé est un Fluorolog II d'Horiba Jobin Yvon. Le montage expérimental a été modifié pour s'adapter aux phénomènes à étudier. La source d'excitation est le même laser 976 nm que celui utilisé pour les tests photocatalytiques et le domaine spectral d'acquisition est de 260 nm à 850 nm.

Le diamètre du laser à fibre 976 nm est de 200 μm en sortie de fibre mais est divergent. Le faisceau gaussien a une forme cylindrique. Un jeu de lentilles a été utilisé pour le collimater dans un premier temps puis le focaliser dans la solution (Figure 2.12).

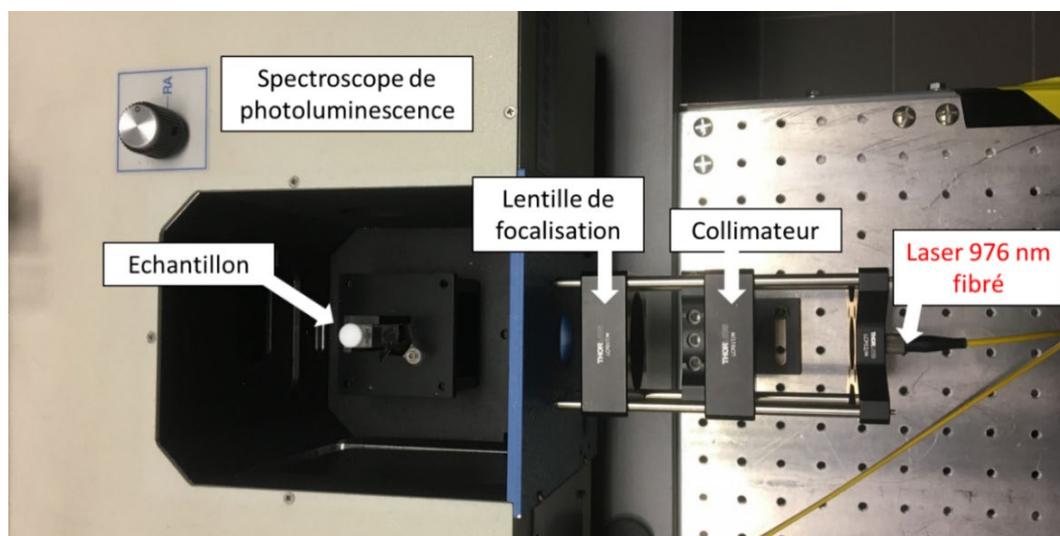


Figure 2.12. Photo du montage pour mesurer la luminescence d'upconversion des UCNPs avec le laser 976 nm focalisé dans la solution.

Le diamètre du laser a été assimilé à la taille du spot au foyer optique F_2 de la lentille de focalisation L_2 . Le diamètre du laser après focalisation $D_{\text{focalisé}}$ est déterminée selon l'Éq. 2.10 ; avec D_{fibre} le diamètre du laser en sortie de fibre, $f_{\text{focalisation}}$ la distance focale de la lentille de focalisation et $f_{\text{collimation}}$ la distance focale du collimateur. À travers le jeu de lentilles collimateur/lentille de focalisation, le diamètre du laser peut être varié de 400 μm à 2 mm.

La modulation de la densité de puissance du laser, à diamètre constant, est obtenue en modifiant la puissance de sortie du laser vérifiée à l'aide d'un wattmètre.

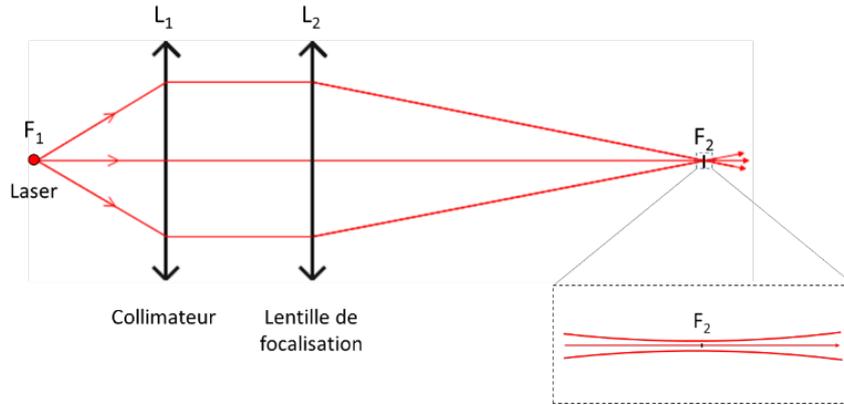


Figure 2.13. Représentation schématique du montage optique et du faisceau laser après collimation et focalisation.

$$D_{focalisé} = D_{fibre} \times \frac{f_{focalisation}}{f_{collimation}} \quad \text{Éq. 2.10}$$

Afin de comparer les propriétés de photoluminescence des UCNPs ou celles des divers composites UCNP@SiO₂ ou UCNP@SiO₂@ZnO entre-elles, la concentration en UCNPs au sein des diverses solutions est ajustée à 0,5 mg/mL en tenant compte du pourcentage massique relatif aux UCNPs déterminé par EDX dans les composites.

2.4.7. Conductivité micro-ondes résolue en temps

La conductivité micro-ondes résolue en temps (Time Resolved Microwave Conductivity - TRMC) est une technique reposant sur la mesure des fluctuations de la puissance des micro-ondes, $\Delta P(t)$, réfléchis par un échantillon solide sous une irradiation laser pulsée.^{15,16} Au sein d'un semi-conducteur, les porteurs de charge créés sous une excitation de longueur d'onde adéquate, sont responsables des fluctuations de la puissance des micro-ondes. C'est pourquoi, la TRMC permet de suivre en temps réel la formation de porteurs de charge ainsi que leur durée de vie dans les semi-conducteurs photo-excités.

La différence relative de puissance micro-ondes, $\Delta P(t)/P$, est reliée à la différence de conductivité $\Delta\sigma(t)$ selon l'Éq. 2.11 ; avec A une constante de sensibilité, e la charge électronique, $\Delta n_i(t)$ le nombre de porteurs de charge en excès i au temps t et μ_i est leur mobilité.

$$\frac{\Delta P(t)}{P} = A\Delta\sigma(t) = Ae \sum_i \Delta n_i(t) \mu_i \quad \text{Éq. 2.11}$$

La dynamique des porteurs de charge a été étudiée à l'Institut de Chimie Physique (Université Paris-Saclay) avec leur propre dispositif de mesure (Figure 2.15). L'échantillon est excité par l'utilisation d'une source laser pulsé possédant un oscillateur paramétrique optique (Ekspla, NT342B), où la longueur d'onde du laser est modulable de 200 nm à 2000 nm. La fréquence des pulses est de 10 Hz. Les micro-ondes sont générés par une diode Gunn de 30 GHz. Les signaux sont collectés par un oscilloscope haute définition HDO4054A de Lecroy.

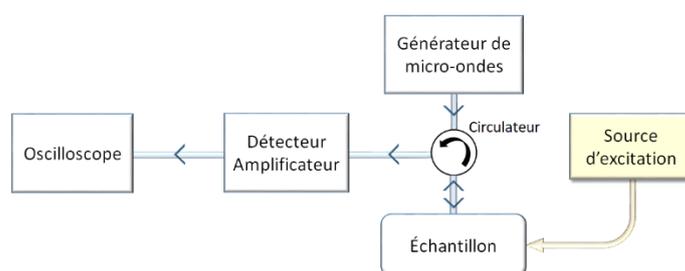


Figure 2.14. Représentation schématique et simplifiée du montage permettant les mesures TRMC.

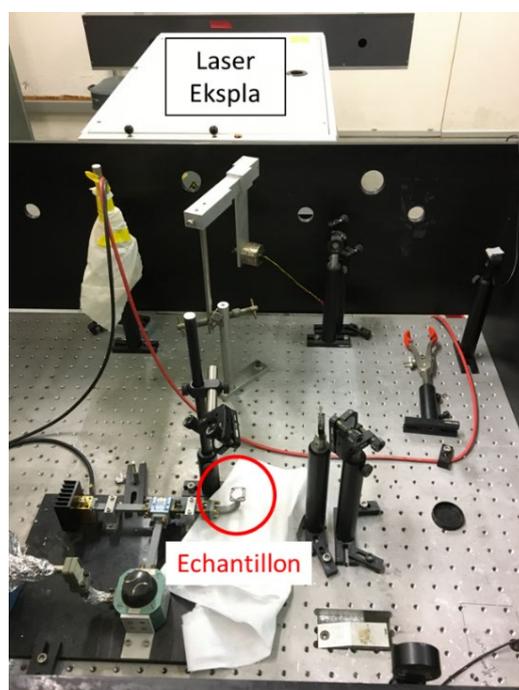


Figure 2.15. Photo du dispositif de mesures TRMC à l'Institut de Chimie Physique.

Avant toute mesure, le nombre incident de photons $n_{h\nu}$ (en nmol) est déterminé (Éq. 2.12), à partir de la mesure de l'énergie E (en J) du faisceau laser à la longueur d'onde λ (en nm) choisie.

$$n_{hv} = \frac{E \cdot \lambda}{h \cdot c \cdot N_A} \quad \text{Éq. 2.12}$$

h est la constante de Planck, c la vitesse de la lumière et N_A est la constante d'Avogadro.

La détermination de n_{hv} est importante car le faisceau laser incident a une énergie variable selon le domaine spectral choisi (Tableau 2.3). Pour pouvoir comparer les intensités mesurées relatives aux porteurs de charge en excès créés sous irradiation visible et UV, les chronogrammes seront donc présentés avec, en ordonnée, l'intensité normalisée par le nombre de photons incidents n_{hv} (I/n_{hv} en mV/nmol).

Tableau 2.3. Exemple de l'énergie du faisceau de lumière à certaines longueurs d'onde d'irradiation du laser Ekspla.

λ (nm)	347	362	450	475	792	976
E (mJ)	1,2	1,4	2,6	2,6	0,90	1,1

Les échantillons à analyser sont déposés sur une lamelle en quartz, elle-même placée sur un support servant de cavité guidant les micro-ondes. Le bruit du signal pouvant être relativement important, la mesure est réalisée sur un nombre d'acquisitions de 200. Une ligne de base acquise dans les mêmes conditions, sans la mise en route de l'excitation, lui est soustraite toujours dans le but de limiter le bruit. La Figure 2.16 est un exemple de chronogramme obtenu par TRMC. Pour plus de lisibilité lorsque plusieurs courbes seront comparées dans un même graphe, les échelles seront sous forme logarithmique.

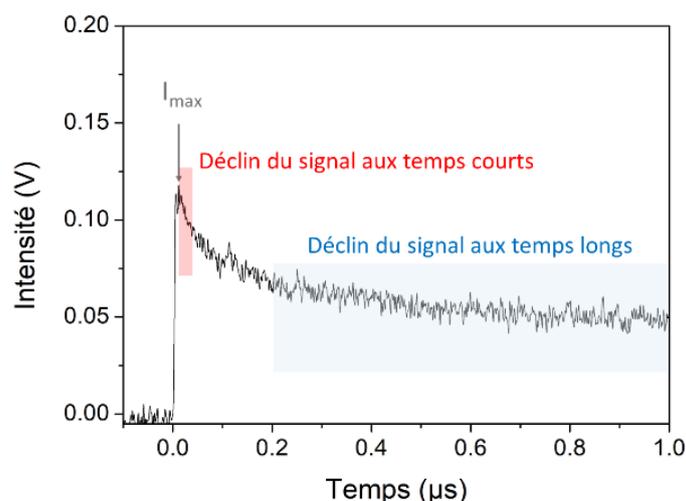


Figure 2.16. Exemple de chronogramme obtenu lors d'une mesure TRMC de ZnO NBs sous une excitation à 362 nm.

Plusieurs informations sont extraites des chronogrammes :

1. la valeur maximale en intensité I_{\max} du signal indique le nombre de porteurs de charge en excès créés sous excitation lumineuse ;
2. le déclin aux temps courts ($t < 40$ ns) est le reflet des phénomènes rapides et permet d'évaluer la vitesse de recombinaison des porteurs de charge à travers le rapport $I_{40\text{ns}}/I_{\max}$, où $I_{40\text{ns}}$ est la valeur en intensité du signal 40 ns après le maximum du pulse d'excitation ;
3. le déclin aux temps longs ($t > 200$ ns) est lié aux phénomènes lents impliquant les espèces piégées.

Aux temps longs, le déclin du signal a lieu selon l'Éq. 2.13.

$$I = I_D \times t^{-k_D} \quad \text{Éq. 2.13}$$

Deux grandeurs peuvent en être extraites : I_D l'intensité du signal due aux porteurs de charge qui se recombinent après 200 ns et k_D un paramètre sans dimension correspondant à leur durée de vie.

Références

1. Cheng, T., Marin, R., Skripka, A. & Vetrone, F. Small and Bright Lithium-Based Upconverting Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 12890–12899 (2018).
2. Maurizio, S. L., Tessitore, G., Mandl, G. A. & Capobianco, J. A. Luminescence Dynamics and Enhancement of the UV and Visible Emissions of Tm^{3+} in $\text{LiYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ Upconverting Nanoparticles. *Nanoscale Adv.* **1**, 4492–4500 (2019).
3. Frankamp, B. L., Fischer, N. O., Hong, R., Srivastava, S. & Rotello, V. M. Surface Modification Using Cubic Silsesquioxane Ligands. Facile Synthesis of Water-Soluble Metal Oxide Nanoparticles. *Chem. Mater.* **18**, 956–959 (2006).
4. Fujii, K., Kitamoto, Y., Hara, M., Odawara, O. & Wada, H. Optical Properties of Silica-coated $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er},\text{Yb}$ Nanoparticles in the Presence of Polyvinylpyrrolidone. *J. Lumin.* **156**, 8–15 (2014).
5. Mahalingam, V., Vetrone, F., Naccache, R., Speghini, A. & Capobianco, J. A. Colloidal $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -Doped LiYF_4 Nanocrystals: Multiple Luminescence Spanning the UV to NIR Regions via Low-Energy Excitation. *Adv. Mater.* **21**, 4025–4028 (2009).
6. Arriagada, F. J. & Osseo-Asare, K. Synthesis of Nanosize Silica in a Nonionic Water-in-Oil Microemulsion: Effects of the Water/Surfactant Molar Ratio and Ammonia Concentration. *J. Colloid Interface Sci.* **211**, 210–220 (1999).
7. Osseo-Asare, K. & Arriagada, F. J. Growth Kinetics of Nanosize Silica in a Nonionic Water-in-Oil Microemulsion: A Reverse Micellar Pseudophase Reaction Model. *J. Colloid Interface Sci.* **218**, 68–76 (1999).
8. Seow, Z. L. S. *et al.* Controlled Synthesis and Application of ZnO Nanoparticles, Nanorods and Nanospheres in Dye-sensitized Solar Cells. *Nanotechnology* **20**, 045604 (2009).
9. Yang, J., Wang, J., Li, X., Wang, D. & Song, H. Synthesis of Urchin-like $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}/\text{CdS}$ Core-shell Microspheres for the Repeated Photocatalytic Degradation of Rhodamine B under Visible Light. *Catal. Sci. Technol.* **6**, 4525–4534 (2016).
10. Roig, B., Gonzalez, C. & Thomas, O. Monitoring of Phenol Photodegradation by Ultraviolet Spectroscopy. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **59**, 303–307 (2003).
11. Mainard, M. & Jacob, D. Comprendre. La mesure de taille de nanoparticules par diffusion dynamique de la lumière. *Photoniques* 40–44 (2016) doi:10.1051/photon/20168340.
12. Barnes, N. P. & Gettemy, D. J. Temperature Variation of the Refractive Indices of Yttrium Lithium Fluoride. *J. Opt. Soc. Am.* **70**, 1244–1247 (1980).
13. Bond, W. L. Measurement of the Refractive Indices of Several Crystals. *J. Appl. Phys.* **36**, 1674–1677 (1965).
14. Newbury, D. E. & Ritchie, N. W. M. Is Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-ray Spectrometry (SEM/EDS) Quantitative? *Scanning* **35**, 141–168 (2013).

15. Schaming, D., Colbeau-Justin, C. & Remita, H. Photocatalyse : des matériaux nanostructurés aux réacteurs photocatalytiques. *Techniques de l'ingénieur* 23 (2017).
16. Colbeau-Justin, C. & A, M. Time-resolved Microwave Conductivity (TRMC) a Useful Characterization Tool for Charge Carrier Transfer in Photocatalysis: a Short Review. *Revista Mexicana de Física* **59**, 191–0 (2013).

Chapitre 3.

**Nanoparticules d'upconversion
et leur hydrophilisation**

Table des matières

Introduction.....	145
Chapitre 3.1. Nanoparticules d'upconversion	149
3.1.1. Morphologie des $\text{LiYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$	149
3.1.2. Photoluminescence des $\text{LiYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$	151
3.1.2.a. Dépendance de la luminescence d'upconversion à la taille des nanoparticules	152
3.1.2.b. Influence de la densité de puissance sur les propriétés luminescentes	154
3.1.2.c. Évolution de la luminescence d'upconversion des nanoparticules en fonction de leur concentration	157
3.1.3. Bilan intermédiaire	158
3.2. Enrobage de silice par microémulsion en phase inverse.....	160
3.2.1. Variation de l'épaisseur de l'enrobage de silice	160
3.2.2. Photoluminescence des nanoparticules d'upconversion enrobées de silice	168
3.2.2.a. Dépendance de la luminescence d'upconversion en fonction de l'épaisseur de silice	168
3.2.2.b. Évolution des propriétés luminescentes des nanoparticules enrobées de silice en fonction de la densité de puissance du laser	171
3.2.3. Bilan intermédiaire	172
3.3. Échange de l'oléate par un silsesquioxane.....	174
3.3.1. Échange de ligands	175
3.3.2. Enrobage de silice par une méthode de Stöber modifiée	178
Conclusion et perspectives	182
Références	183

Introduction

Dans la conception de photocatalyseurs activés sous rayonnement proche IR, la première étape est l'élaboration des nanoparticules d'upconversion (UCNP) qui se trouvent au cœur du dispositif photocatalytique. Dans cette introduction, les propriétés très particulières de ces nanoparticules seront brièvement rappelées. Pour plus de détails, la partie bibliographique en lien avec ce chapitre correspond à la Partie 3 du Chapitre 1 (page 28). Ces nanoparticules exhibent de remarquables propriétés luminescentes anti-stokes, grâce au processus d'upconversion. Ce processus, observé dans les Ln^{3+} , est mis à profit dans les UCNPs à travers le dopage d'une matrice par une paire d'ions Ln^{3+} . La Figure 3.1 montre les principales transitions électroniques de divers Ln^{3+} , conduisant à des émissions de photons dans une large gamme spectrale, allant du proche IR à l'UV. Il est remarqué que, pour l'émission de photons UV ayant une longueur d'onde adéquate pour l'activation de semi-conducteurs tels que l'oxyde de zinc, un Tm^{3+} est particulièrement intéressant puisqu'il peut, sous excitation proche IR, émettre à 353 nm et 368 nm.

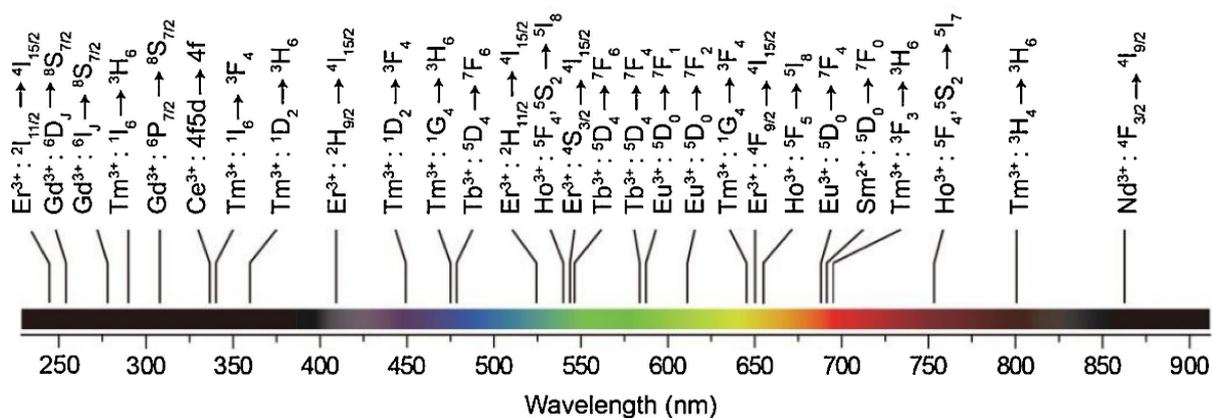


Figure 3.1. Transitions électroniques typiques de divers Ln^{3+} et leurs longueurs d'onde associées, couvrant une large gamme spectrale de l'UV au proche IR.¹

Pour une meilleure efficacité du processus d'upconversion, les UCNP sont généralement obtenues en dopant la matrice par deux lanthanides. Le premier est appelé activateur et est responsable de l'émission de photons de haute énergie en absorbant successivement 2 (ou plus) photons de faible énergie, à l'image de Tm^{3+} ; le deuxième, Yb^{3+} , est le sensibilisateur et a pour rôle de collecter et transférer à l'activateur les photons proches

IR absorbés (Figure 3.2). Une irradiation vers 980 nm, qui correspond à la transition ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ de Yb^{3+} est nécessaire pour initier le processus d'UC conduisant à l'émission d'UV désirée.

Pour notre étude, le matériau choisi pour servir de matrice à ces deux lanthanides est LiYF_4 , un matériau qui, d'après la bibliographie s'avère être le meilleur candidat pour favoriser la génération des photons UV.²⁻⁴ Les pourcentages de dopage en Yb^{3+} et en Tm^{3+} au sein de cette matrice seront respectivement 25% et 0,5%, en accord avec les travaux publiés par Mahalingam et al.². L'abréviation UCNPs fera désormais référence à ces nanoparticules.

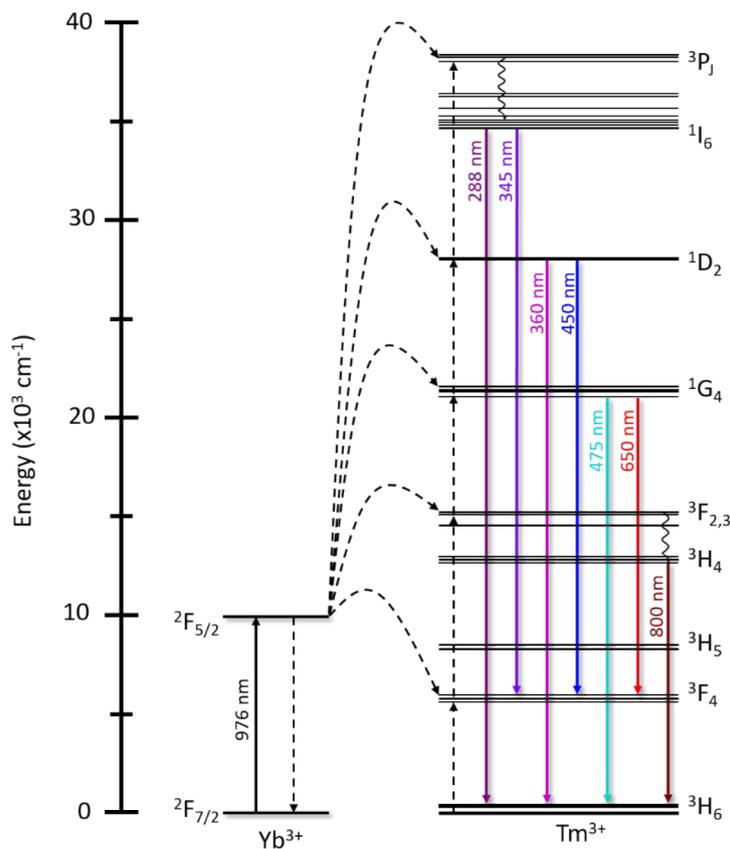


Figure 3.2. Illustration du processus d'upconversion au sein des UCNPs co-dopées par le sensibilisateur Yb^{3+} et l'activateur Tm^{3+} .⁵

Ce chapitre est divisé en deux parties : la première est consacrée à la luminescence d'upconversion des UCNPs, la deuxième à leur hydrophilisation. Plusieurs objectifs sont fixés. Tout d'abord, dans la première partie, les propriétés de luminescence d'upconversion de nanoparticules issues de différents lots de synthèse seront comparées afin d'évaluer la reproductibilité des propriétés de luminescence d'un lot à l'autre. Ensuite, l'influence des conditions d'illumination (densité de puissance (irradiance)) sur la luminescence

d'upconversion des UCNPs sera étudiée afin de vérifier la variation de cette luminescence en fonction des conditions d'illumination.

Pour la deuxième partie traitant de l'hydrophilisation des UCNPs, l'approche choisie pour rendre ces nanoparticules stables en solution aqueuse a été de les enrober de silice par microémulsion en phase inverse. Cette méthode a été choisie pour plusieurs raisons : la première est que les UCNPs sont, après synthèse, stabilisés par des oléates, ce qui les rend dispersibles dans le cyclohexane, solvant dans lequel sera réalisée la microémulsion en phase inverse ; la deuxième est que l'enrobage d'UCNPs avec de la silice par microémulsion en phase inverse est bien décrit dans la littérature, et que, par cette méthode, l'épaisseur de la couche est relativement bien contrôlée et peut être ajustée.

Dans le cas présent, nous souhaitons obtenir une épaisseur inférieure à 10 nm car Fujii et al. ont constaté, qu'une augmentation de l'épaisseur de la couche de silice, de 8 nm à 35 nm réduit la luminescence d'1/3 pour des particules d'oxyde d'yttrium co-dopées avec le couple $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ (mesures effectuées en solution aqueuse).⁶ À noter qu'il est indispensable de protéger la particule d'upconversion pour une utilisation dans l'eau : ainsi Arppe et al., ont observé qu'une coquille de silice de 10-15 nm augmentait fortement (d'un facteur 10 à 20 selon la longueur d'onde d'émission) la luminescence d'upconversion dans l'eau d'une UCNP $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ par rapport à la même particule « nue » dans l'eau.⁶ Ajouté à cela, enrober les UCNPs d'une couche de silice a, dans ce projet, également pour but de les protéger de la corrosion photocatalytique et du milieu aqueux. Les UCNPs sont en effet composées d'une matrice fluorée, un matériau qui présente une certaine solubilité dans l'eau.⁸ De plus, la coquille de silice pourra être utilisée comme « couche d'accroche » pour le dépôt du photocatalyseur.

L'épaisseur de la couche de silice a été variée en modifiant le volume de TEOS ajouté au sein de la microémulsion. L'obtention d' $\text{UCNP}@\text{SiO}_2$ avec différentes épaisseurs de couche de silice permettra d'étudier plus finement l'influence de ce paramètre sur la luminescence d'upconversion des UCNPs.

Des expériences, au stade préliminaire, ont également été conduites pour développer un protocole de recouvrement d'UCNPs avec de la silice en milieu éthanol/eau. L'avantage d'un tel procédé serait non seulement de permettre un enrobage de silice dans un milieu moins complexe que la microémulsion en phase inverse, mais également de réduire la production de

déchets (surfactants, cyclohexane). Ce protocole est constitué d'une première étape d'échange des molécules d'oléate adsorbées à la surface des UCNPs par un silsesquioxane TMA-POSS. Cette fine couche de silsesquioxane est ensuite utilisée comme couche d'accroche pour la deuxième étape qui consiste à former la coquille de silice à partir de TEOS dans un milieu éthanol/eau/NH₃ (procédé de Stöber classique).

Partie 1

Nanoparticules d'upconversion

Plusieurs lots d'UCNPs ont été synthétisés au cours de ce projet. Cette partie regroupe les caractérisations morphologiques ainsi que les propriétés photoluminescentes des nanoparticules obtenues.

3.1.1. Morphologie des $\text{LiYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$

Les nanoparticules de $\text{LiYF}_4:\text{Yb}^{3+}(25\%),\text{Tm}^{3+}(0,5\%)$ ont été préparées par décomposition thermique selon le protocole de synthèse décrit dans la sous-partie 2.2.1 du Chapitre 2 (page 113).

La matrice hôte des UCNPs utilisées dans cette étude, LiYF_4 , possède une structure cristalline tétragonale (fiche ICDD 17-0874), ce qui est confirmé par leur diffractogramme (Figure 3.3).

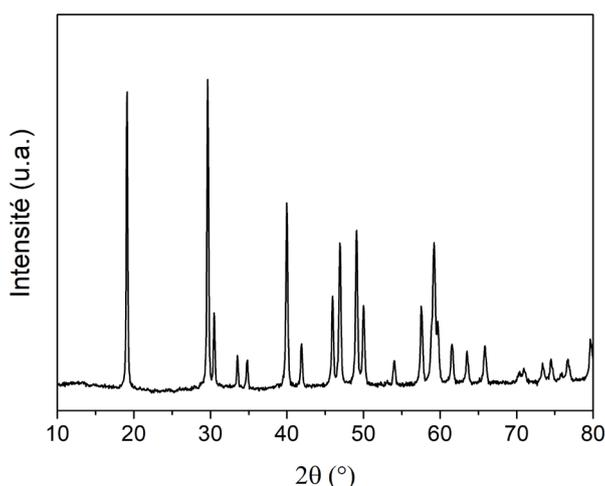


Figure 3.3. Diffractogramme d'un des lots nanoparticules $\text{LiYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$.

Ces nanoparticules ont également été observées par MET (Figure 3.4) et par MEB (Figure 3.5). Elles ont une forme non-isotrope de bipyramides à base carrée avec une longueur

projetée moyenne de ~ 90 nm et une largeur moyenne de ~ 60 nm. Dans le même temps, la taille des cristallites est estimée à ~ 40 nm par DRX. Cette valeur qui est différente de la taille moyenne des UCNPs déterminée par MET indique que le dopage induit des déformations inhomogènes de la structure cristalline. Ces déformations résultent en un élargissement des pics de diffraction et donc à une taille de cristallite plus faible.

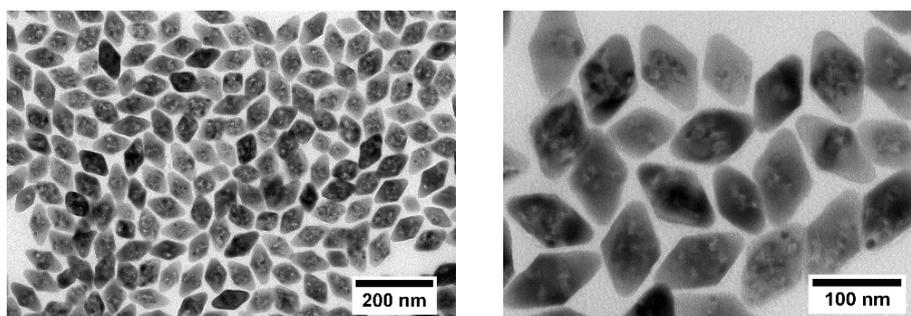


Figure 3.4. Images MET des UCNPs synthétisées.

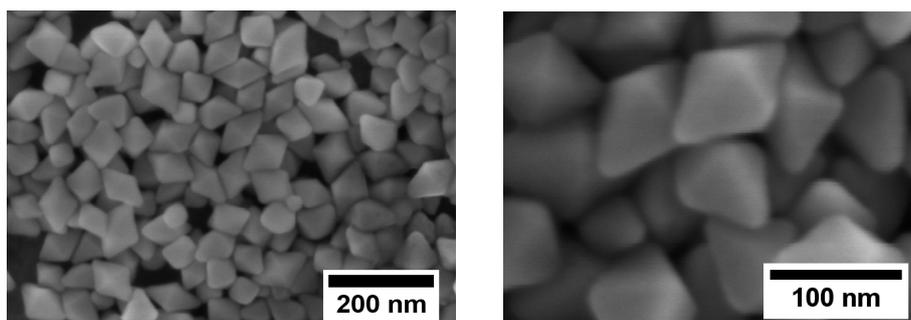


Figure 3.5. Images MEB des UCNPs préparées.

Le Tableau 3.1 montre la variabilité de la taille des UCNPs selon les lots préparés. Les images de MET des trois lots d'UCNPs sont regroupés dans la Figure I de l'Annexe (page 337).

Tableau 3.1. Dimensions de divers lots d'UCNPs (valeurs obtenues à partir de l'analyse des clichés MET).

Lot	Longueur (nm)	Largeur (nm)
A	96 ± 10	65 ± 5
B	85 ± 10	60 ± 5
C	90 ± 10	58 ± 5

En analysant le Tableau 3.1, nous remarquons tout d'abord que chaque lot synthétisé est monodisperse. Cependant, les dimensions des nanoparticules varient de manière relativement importante selon les lots (différence de ~ 20 nm, entre la valeur la plus élevée et celle la plus

faible pour la longueur et ~ 10 nm pour la largeur). Cela représente un écart à la moyenne de $\sim 10\%$ pour ces deux dimensions. Le quenching de la luminescence d'UC étant fortement dépendant de la taille des nanoparticules, cela pourrait conduire à des propriétés de luminescence différentes selon les lots.

Avant de nous intéresser à la luminescence d'UC des nanoparticules préparées, leur stabilité colloïdale a été vérifiée par DLS. La Figure 3.6 montre les mesures DLS des trois lots de nanoparticules A, B et C présentées dans le Tableau 3.1.

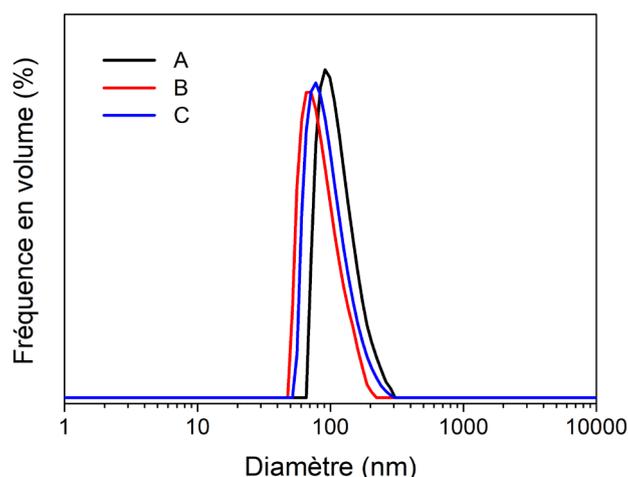


Figure 3.6. Mesure de DLS des différents lots d'UCNPs dispersées dans le cyclohexane à une concentration de 0,5 mg/mL.

La position du pic de la distribution en taille pour les lots A, B et C est respectivement à 91 nm, 77 nm et 83 nm. Les UCNPs étant anisotropes, le diamètre déterminé par DLS ne peut donc pas être directement corrélé à leurs dimensions. Deux choses peuvent cependant être notés : d'une part les variations de diamètre hydrodynamique entre les 3 lots sont cohérentes avec les variations de tailles ($A > C > B$) et, d'autre part, pour les trois lots, les solutions d'UCNPs dispersées dans le cyclohexane sont stables puisqu'aucune présence d'agrégats (qui se traduirait par un pic de distribution à des diamètres hydrodynamiques plus élevés) n'est remarquée.

3.1.2. Photoluminescence des $\text{LiYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$

La luminescence d'UC des UCNPs est induite par les dopants Ln^{3+} et la position des bandes d'émission est liée à l'activateur Tm^{3+} . La Figure 3.7 montre les principales bandes d'émission des nanoparticules synthétisées. Sous illumination par un laser 976 nm, de la

lumière UV est bien produite par les nanoparticules, à 347 nm (transition $^1I_6 \rightarrow ^3F_4$, 5 photons) et à 362 nm (transition $^1D_2 \rightarrow ^3H_6$, 4 photons) principalement et aussi une faible bande à 290 nm (transition $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$, 5 photons).

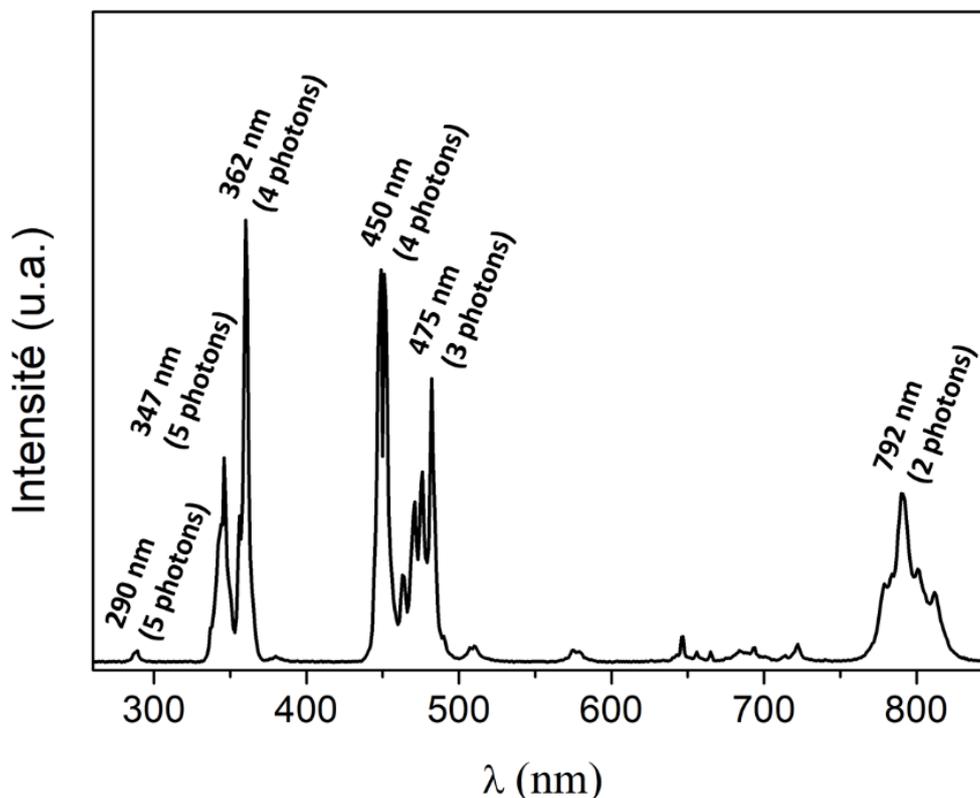


Figure 3.7. Principales bandes d'émission des UCNP dispersées dans le cyclohexane à une concentration de 0,5 mg/mL, sous excitation laser 976 nm ayant un diamètre de 400 μm et une densité de puissance de 300 W/cm^2 .

3.1.2.a. Dépendance de la luminescence d'upconversion à la taille des nanoparticules

Dans la sous-partie précédente, il a été noté que la taille des UCNP varie d'une synthèse à une autre. En conséquence, il est attendu que les propriétés de luminescence varient également selon le lot de nanoparticules, puisque la variation de taille induit une fluctuation de leur rendement d'UC suite au phénomène d'extinction de surface.⁹ La Figure 3.8 montre les spectres de photoluminescence des lots de nanoparticules A, B et C décrits dans le Tableau 3.1 page 150.

La taille des lots de nanoparticules A, B, et C varie selon l'ordre suivant : $B < C < A$. Et au regard de la Figure 3.8, la luminescence d'UC fluctue bien en fonction de cette variation de taille. En effet, lorsque la taille des UCNP augmente, l'intensité des bandes d'émissions s'amplifie. Cela se vérifie pour les intensités intégrées des émissions dans l'UV, somme des

émissions à 347 nm et 362 nm, qui augmentent de manière relativement linéaire en fonction de la longueur des nanoparticules (Figure 3.9).

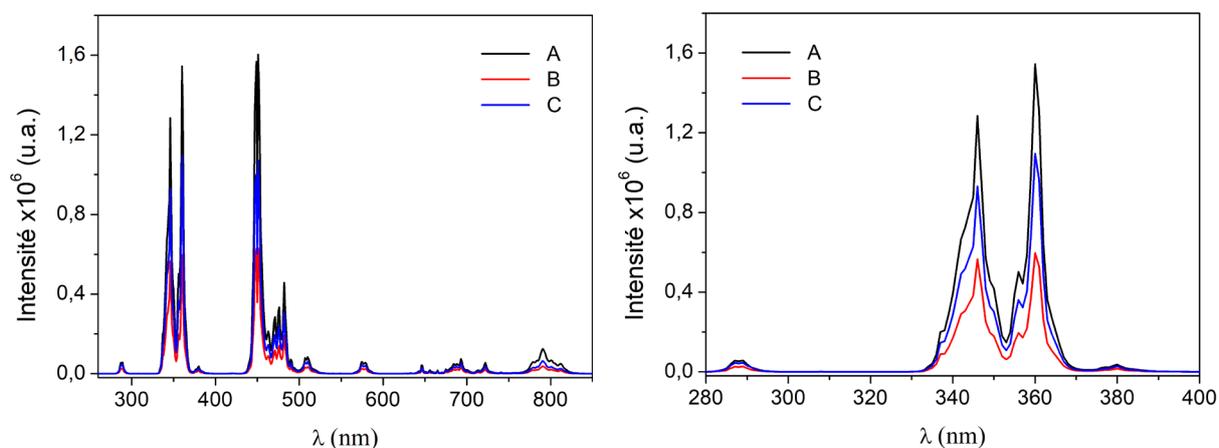


Figure 3.8. Luminescence d'UC de différents lots d'UCNPs, avec à gauche les émissions du proche IR à l'UV et à droite un zoom dans le domaine spectral UV. Les nanoparticules sont dispersées dans le cyclohexane à une concentration de 0,5 mg/mL, et excitées sous illumination laser à 976 nm (caractéristiques du faisceau : diamètre de 400 μm ; densité de puissance de 1900 W/cm²).

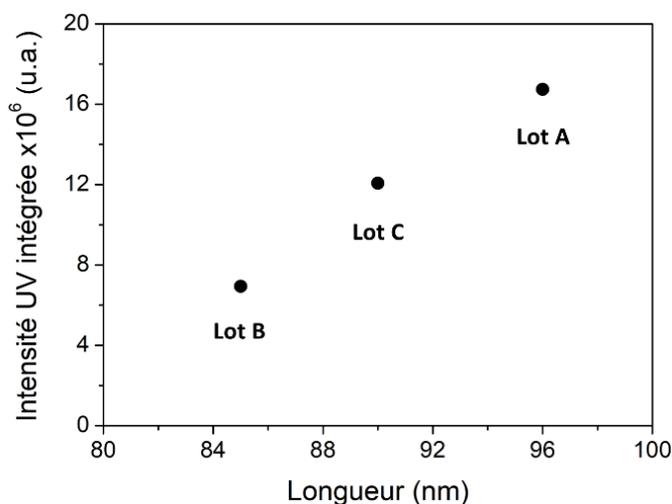


Figure 3.9. Intensités intégrées des émissions UV de différents lots d'UCNPs, en fonction de la longueur des nanoparticules considérées. Les nanoparticules sont dispersées dans le cyclohexane à une concentration de 0,5 mg/mL, excitées sous irradiation laser à 976 nm (caractéristiques du faisceau : diamètre de 400 μm ; densité de puissance de 1900 W/cm²).

En comparant les intensités intégrées des émissions UV du lot B (plus faible valeur) et du lot A (plus haute valeur), celle du lot A est 2,4 fois supérieure à celle du lot B. Cela indique que malgré la variation relativement modérée des dimensions des particules entre les trois lots synthétisés, les propriétés de luminescence des nanoparticules sont grandement impactées. Il est donc nécessaire de synthétiser des nanoparticules de taille extrêmement proche et de vérifier

leur luminescence d'UC, pour s'assurer que les propriétés des nanocomposites qui en découlent soient similaires en changeant de lot d'UCNPs.

3.1.2.b. Influence de la densité de puissance sur les propriétés luminescentes

Il est connu que l'intensité de la luminescence d'UC (I_{UC}) est liée avec la densité de puissance (irradiance) d'excitation P du laser selon l'Éq. 3.1 (avec n le nombre de photons nécessaire pour générer la luminescence).¹⁰

$$I_{UC} \propto P^n \quad \text{Éq. 3.1}$$

Afin de vérifier cette dépendance dans le cas des UCNPs, la luminescence d'UC des nanoparticules du lot C a été mesurée sous différentes densités de puissance d'excitation (de 74 W/cm² à 1900 W/cm² ; la valeur de 1900 W/cm² est la plus élevée atteinte avec le montage développé au LRS qui utilise un laser de 1,3 W et un diamètre de faisceau de 400 μm). Ce lot a été choisi car c'est celui qui a été utilisé pour la préparation des nanocomposites obtenus dans les parties suivantes. En observant la Figure 3.10, la luminescence d'UC des nanoparticules de LiYF₄:Yb³⁺,Tm³⁺ s'intensifie bien en augmentant la densité de puissance du laser 976 nm.

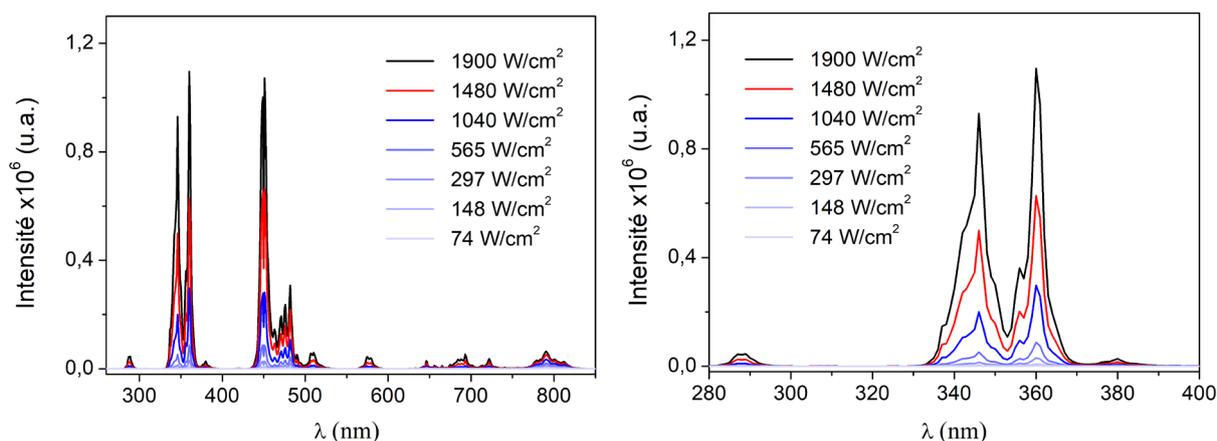


Figure 3.10. Luminescence d'UC des UCNPs excitées sous différentes puissances d'excitation, avec à gauche les émissions du proche IR à l'UV et à droite un zoom dans le domaine spectral UV. Les nanoparticules sont dispersées dans le cyclohexane à une concentration de 0,5 mg/mL, et excitées sous illumination laser à 976 nm (diamètre du faisceau 400 μm).

Les intensités intégrées des émissions d'upconversion à 5 photons (somme des bandes à 290 nm et 347 nm), à 4 photons (somme des bandes d'émissions entre 362 nm et 450 nm), à

3 photons (bande à 475 nm) et à 2 photons (bande à 792 nm) sont présentées dans la Figure 3.11a. En analysant cette figure, les émissions d'UV (4 et 5 photons) et de visible (3 et 4 photons) augmentent fortement avec l'augmentation de l'irradiance, tandis que les émissions proches IR (2 photons) croissent plus faiblement. Les UCNPs favorisent donc, dans cette gamme d'irradiances, les émissions de lumières UV et bleue par rapport à celles dans le proche IR.

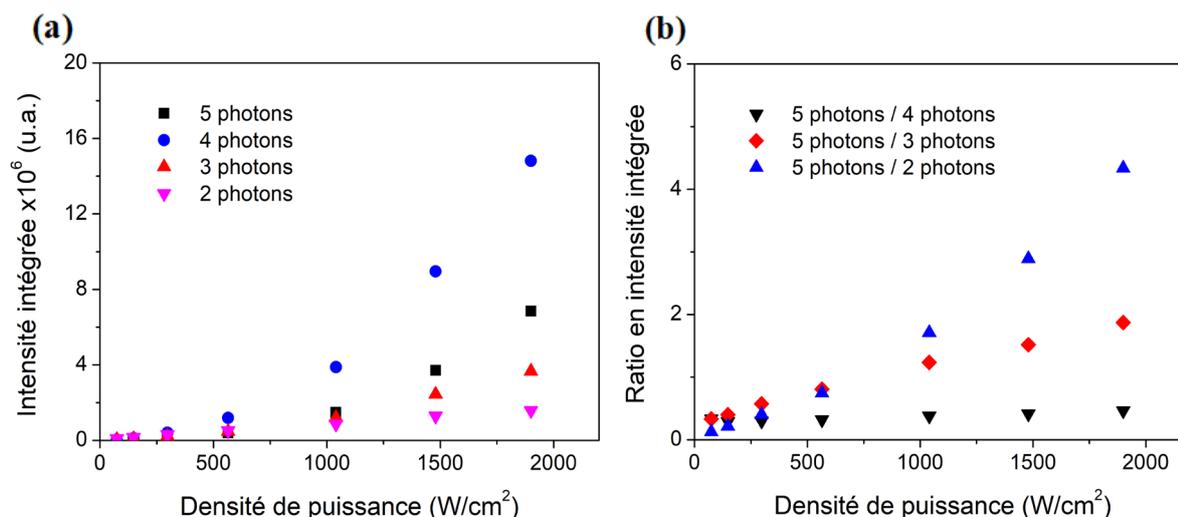


Figure 3.11. (a) Évolution des intensités intégrées des émissions à 2, 3, 4 ou 5 photons des UCNPs et (b) variation des rapports en intensité intégrée en fonction de la densité de puissance du laser 976 nm. Les nanoparticules sont dispersées dans le cyclohexane à une concentration de 0,5 mg/mL, et illuminées par un laser ayant un diamètre de 400 μm .

La Figure 3.11b, montrant les rapports en intensité intégrée des émissions à 5 photons sur les autres émissions, appuie bien l'interprétation précédente. En effet, lorsque la densité de puissance s'accroît, le rapport en intensité intégrée 5 photons/2 photons s'amplifie également. Dès lors, les émissions des bandes à 290 nm et à 347 nm sont favorisées par rapport à celle proche IR. En revanche, les ratios 5 photons/3 photons et 5 photons/4 photons indiquent que les émissions des bandes à 290 nm et 347 nm sont seulement légèrement promues comparées à celles à 362 nm, à 450 nm et à 475 nm, lorsque la densité de puissance s'élève.

À noter que la luminescence des UCNPs à 3, 4 ou 5 photons n'a pas atteint le régime saturé tandis que celle à 2 photons semble l'avoir atteint. Pour appuyer cette observation, les variations en intensité intégrée des bandes d'émission selon la densité de puissance du laser 976 nm ont été tracées dans un repère log-log. Lorsque le régime saturé est atteint, la pente de la droite tracée, qui correspond au nombre de photons n nécessaire pour que l'émission ait lieu,

diminue lentement jusqu'à 1 avec l'augmentation de l'irradiance.^{10,11} Dans le cas de la bande d'émission à 792 nm (2 photons), la pente de la courbe est de 0,92 et constante sur la plage étudiée de densités de puissance. Cela montrerait que la saturation est atteinte pour cette émission puisque le nombre de photons nécessaire à l'émission (2 en théorie) est inférieure à 1.

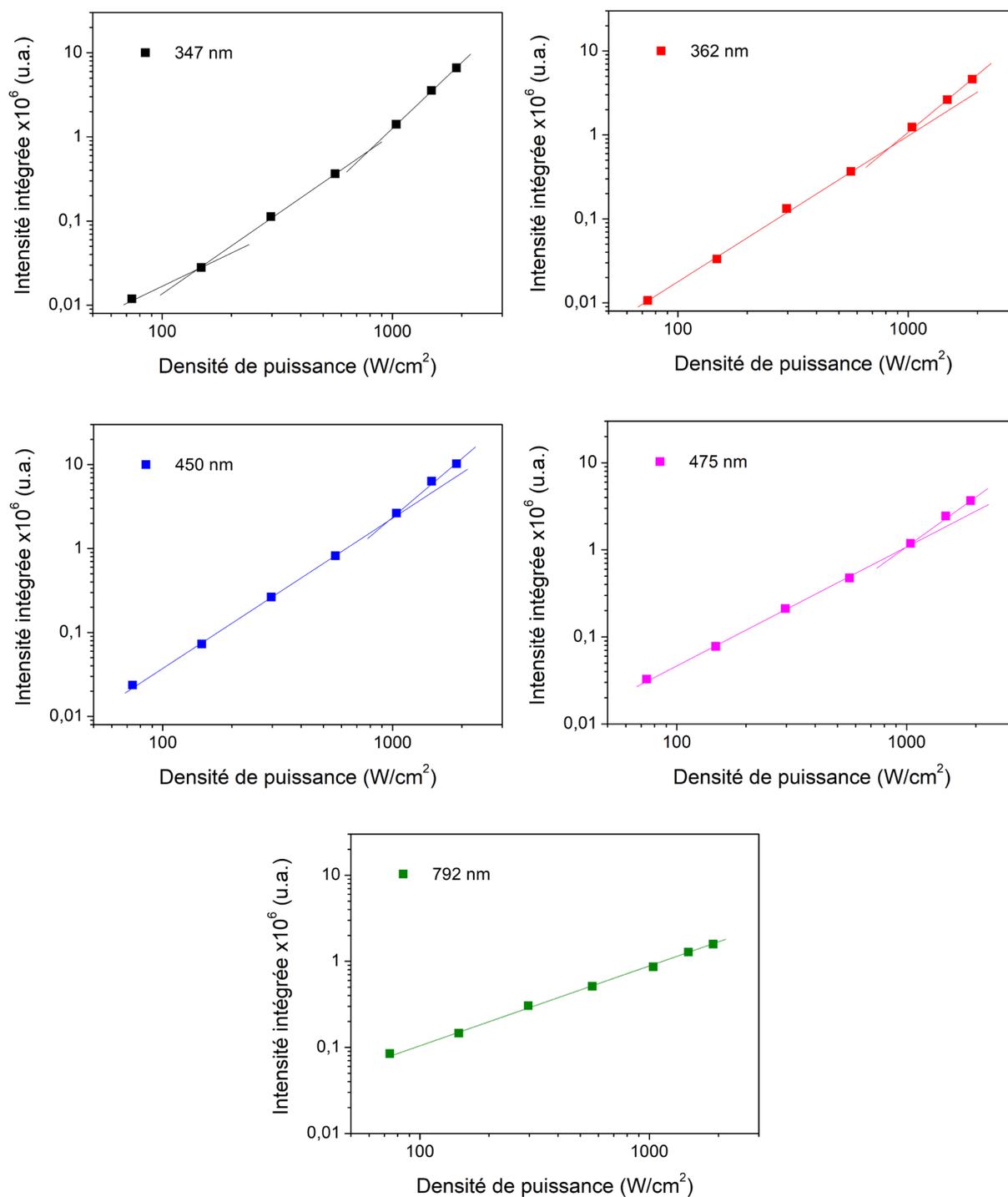


Figure 3.12. Évolutions des intensités intégrées des différentes bandes d'émission selon la densité de puissance, tracées dans un repère log-log.

En ce qui concerne les bandes d'émission à 475 nm (3 photons), à 362 nm et 450 nm (4 photons), et à 347 nm (5 photons), la pente des droites correspondantes s'élève pour des irradiances supérieures à 1000 W/cm^2 (475 nm : de 1,38 à 1,88 ; 450 nm : de 1,76 à 2,26 ; 362 nm : de 1,77 à 2,18 et 347 nm : de 1,23 à 2,56) (Figure 3.12). Il est alors supposé que les transitions intermédiaires liées à ces émissions ne sont pas saturées. Il aurait alors été intéressant d'augmenter davantage la densité de puissance du laser. Mais elle n'a pas pu être élevée à des valeurs supérieures à 1900 W/cm^2 en raison de limites techniques (puissance du laser notamment).

3.1.2.c. Évolution de la luminescence d'upconversion des nanoparticules en fonction de leur concentration

La variation de la luminescence d'UC avec la concentration en UCNPs est ici étudiée. Cela permettra d'évaluer l'importance de ce paramètre sur leur luminescence. La Figure 3.13 rassemble les spectres de photoluminescence obtenus en variant la concentration en nanoparticules de 0,25 mg/mL à 1,5 mg/mL. Comme attendu, l'intensité des émissions augmente avec la concentration en nanoparticules.

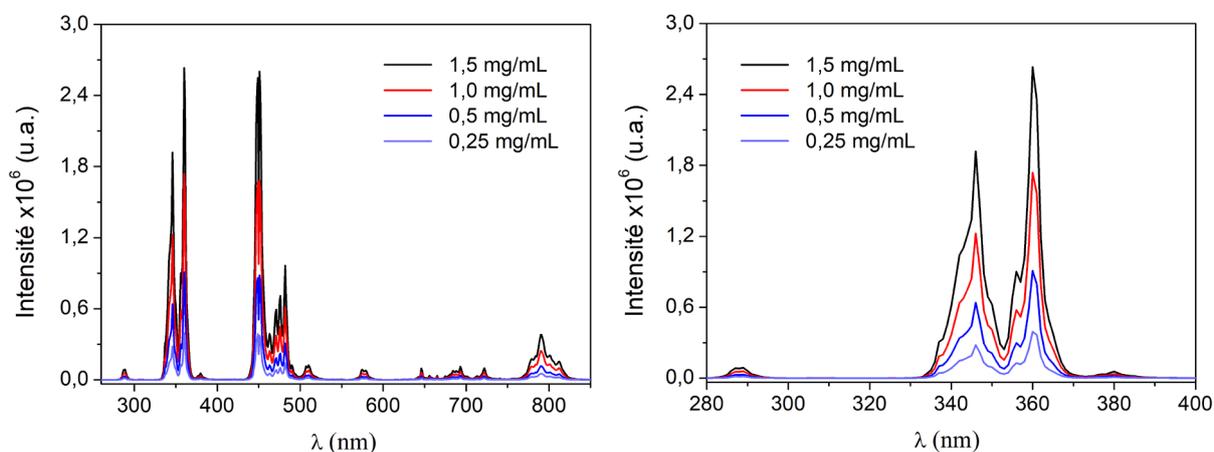


Figure 3.13. Luminescence d'UC de solutions d'UCNPs à différentes concentrations, avec à gauche les émissions du proche IR à l'UV et à droite un zoom dans le domaine spectral UV. Les nanoparticules sont dispersées dans le cyclohexane, excitées sous irradiation laser 976 nm (diamètre du faisceau laser $400 \mu\text{m}$; densité de puissance de 1900 W/cm^2).

La Figure 3.14 regroupe les intensités intégrées des émissions à 2, 3, 4 ou 5 photons, en fonction de la concentration en UCNPs. Toutes les émissions augmentent proportionnellement à la concentration en nanoparticules. Là encore, ce résultat est assez prévisible.

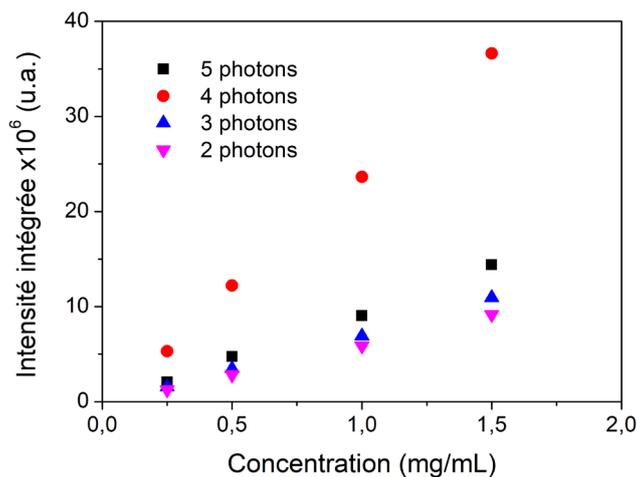


Figure 3.14. Évolution des intensités intégrées des émissions à 2, 3, 4 ou 5 photons des UCNPs en fonction de leur concentration. Les nanoparticules sont dispersées dans le cyclohexane à une concentration de 0,5 mg/mL, et illuminées par un laser 976 nm (diamètre du faisceau : 400 μm ; densité de puissance de 1900 W/cm^2).

3.1.3. Bilan intermédiaire

Plusieurs points sont à retenir de cette partie concernant les UCNPs $\text{LiYF}_4:\text{Yb}^{3+}(25\%),\text{Tm}^{3+}(0,5\%)$. Tout d'abord, les nanoparticules synthétisées ont une forme anisotrope (bipyramide à base carrée) et la structure cristalline des UCNPs est tétragonale, comme celle de la matrice hôte LiYF_4 . Elles ont une longueur de ~ 90 nm et une largeur de ~ 60 nm.

Ensuite, malgré la monodispersité de chacun des lots de synthèse, les UCNPs ont des dimensions légèrement différentes selon le lot de synthèse. Cette différence de dimensions conduit à des propriétés de luminescences significativement différentes selon le lot puisque les nanoparticules ayant la plus grande taille (96 nm x 65 nm) ont une luminescence d'upconversion 2,4 fois plus importante dans l'UV que les plus petites (85 nm x 60 nm). Afin de garder une bonne émission dans l'UV, indispensable à l'application visée, la taille des nanoparticules doit être la plus élevée possible.

La luminescence des UCNPs est dépendante de plusieurs autres facteurs. Premièrement, plus la densité de puissance du laser irradiant la solution de nanoparticules est élevée, plus les émissions de lumière UV (à 290 nm, 347 nm et 362 nm) et de lumière bleue (à 450 nm et 475 nm) sont intenses et favorisées, dans l'absolu et en valeur relative par rapport à l'émission dans le proche IR (à 792 nm). De plus, l'augmentation en concentration des UCNPs dans la

solution irradiée conduit, comme attendu, à une augmentation proportionnelle de la luminescence de cette solution.

Cette étude de la luminescence d'UC des UCNPs a été réalisée dans le cyclohexane, un milieu dans lequel ces nanoparticules sont stables après synthèse du fait de la présence de l'oléate comme agent capant. Pour la préparation des photocatalyseurs nanocomposites, la surface des UCNPs peut être rendue hydrophile à travers un enrobage de silice. C'est l'objet de la deuxième partie de ce chapitre.

Partie 2

Enrobage de silice par microémulsion en phase inverse

Cette partie concerne l'enrobage des UCNPs précédemment préparées par une couche de silice ultrafine, à travers l'utilisation d'une microémulsion en phase inverse. L'épaisseur de l'enrobage de silice des UCNP@SiO₂ a été variée dans un premier temps, avant de s'intéresser à leur luminescence d'upconversion.

3.2.1. Variation de l'épaisseur de l'enrobage de silice

Mahalingam et al., tout comme Jalani et al., ont proposé un protocole pour enrober d'une couche de silice de 10 nm, par microémulsion en phase inverse, des UCNPs similaires en composition et en taille à celles utilisées pour ce projet.^{2,12} La Figure 3.15 illustre, de manière simplifiée, l'enrobage de silice par microémulsion en phase inverse, avec le Triton X-45 comme surfactant.

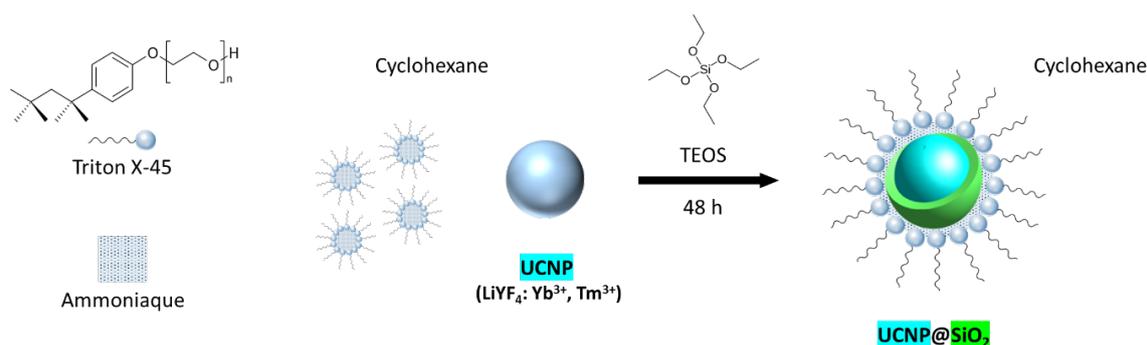


Figure 3.15. Illustration de la microémulsion en phase inverse utilisée pour l'enrobage de silice des UCNPs.

Les conditions utilisées lors de cette étude sont donc inspirées de celles utilisées par ces deux groupes de chercheurs. Cependant, dans le but d'obtenir un enrobage de silice d'épaisseur variable, le volume de TEOS ajouté à la microémulsion en phase inverse a été modulé. Le Tableau 3.2 rassemble les conditions expérimentales employées, comme décrites dans la sous-partie 2.2.2.c (page 116).

Tableau 3.2. Conditions de préparation des UCNP@SiO₂ avec différentes épaisseurs de silice.

m(UCNPs) (mg)	V(cyclohexane) (mL)	V(Triton X-45) (mL)	V(NH ₃ 25%) (mL)	V(TEOS) (μL)
50	12,5	0,625	0,1	12,5 – 150

Il est bien sûr possible de changer d'autres conditions (concentration en UCNPs, arrêt de la réaction à divers intervalles de temps entre 0 et 24 h, etc.).^{13–15} Varier le volume de TEOS introduit reste cependant le moyen le plus simple pour faire varier l'épaisseur de la couche de silice de manière contrôlée et reproductible.

Le lot d'UCNP utilisé dans cette étude d'enrobage de silice est le lot C (voir sous-partie 3.1.1 page 149), pour lequel les nanoparticules ont une longueur de 90 ± 10 nm et une largeur de 58 ± 5 nm. Le volume de TEOS introduit dans la microémulsion a été varié en 12,5 et 150 μL. La Figure 3.16 montre les images MET des UCNP@SiO₂ obtenues à partir des différentes quantités de TEOS ainsi que la distribution en épaisseur pour chaque enrobage. Le Tableau 3.3 regroupe les épaisseurs des coquilles de silice obtenues à partir des différents volumes de TEOS.

Tableau 3.3. Épaisseur de silice des UCNP@SiO₂ obtenues par microémulsion en phase inverse à travers la variation du volume de TEOS ajouté.

V(TEOS) (μL)	12,5	25	50	75	100	150
Épaisseur de silice par MET (nm)	2 ± 1	4 ± 1	6 ± 1	8 ± 1	10 ± 1	14 ± 2

Lorsque le volume de TEOS introduit dans la microémulsion en phase inverse est de 12,5 μL, la couche de silice formée est ultrafine avec une épaisseur moyenne de 2 nm. Cependant, la distribution en épaisseur de silice (de type gaussienne) est relativement large. De plus, les UCNPs ne sont pas enrobées de manière homogène sur toute leur surface et une fraction de la surface ne semble pas être recouverte de silice (épaisseur de silice nulle dans l'histogramme en taille). Pour l'échantillon obtenu par addition de 25 μL de TEOS, la coquille de silice reste très fine (4 nm en moyenne) mais il est difficile d'être sûr, sur la base des clichés MET, que la silice forme une couche continue sur la surface de la particule.

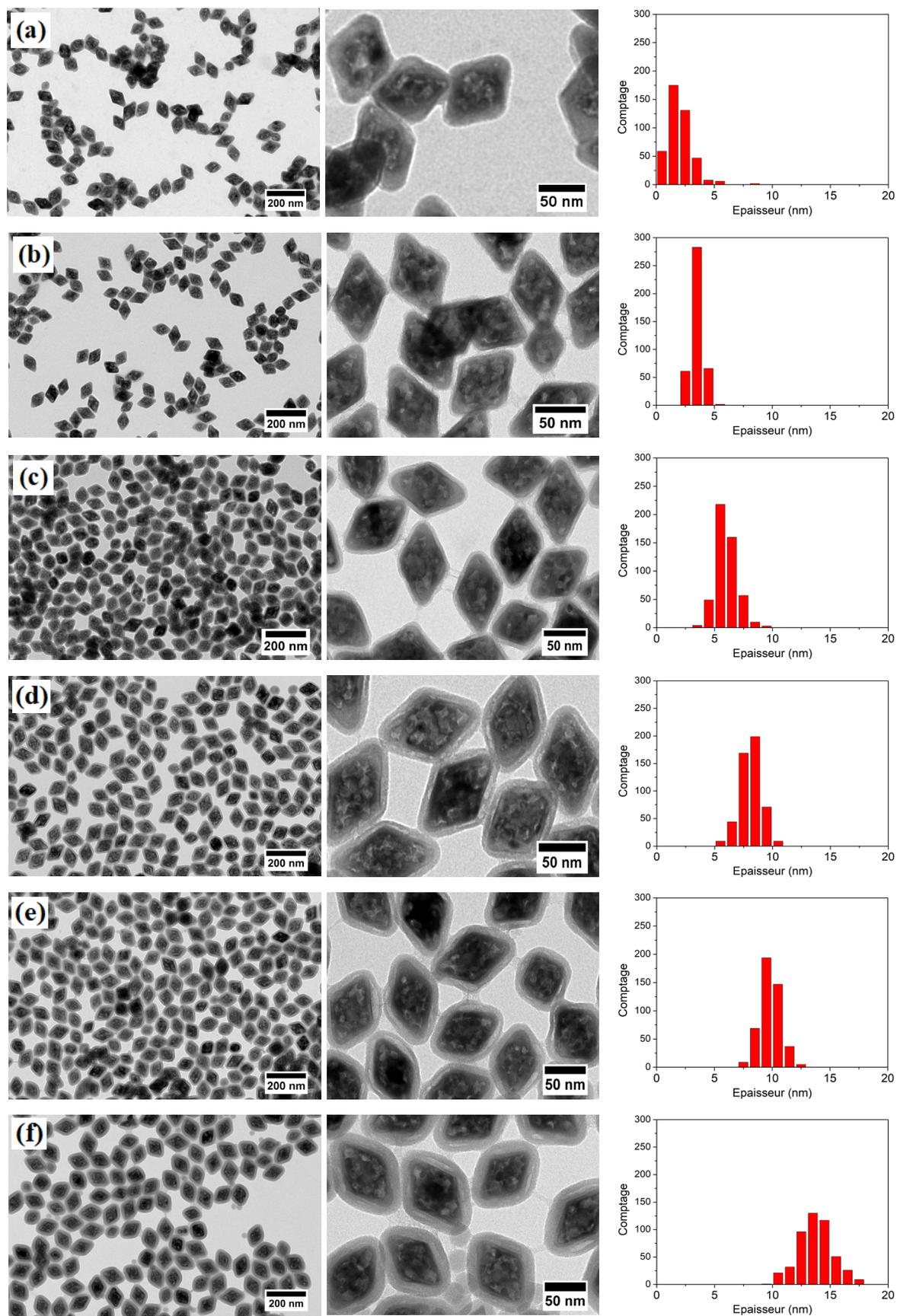


Figure 3.16. Images MET des UCNPs enrobées par différentes épaisseurs de silice et distributions des épaisseurs mesurées, avec un volume ajouté de TEOS de (a) 12,5 μL , (b) 25 μL , (c) 50 μL , (d) 75 μL , (e) 100 μL et (f) 150 μL .

Lorsque le volume de TEOS est compris entre 50 μL et 150 μL , la couche de silice est bien définie sur toute la surface des UCNPs, avec une épaisseur augmentant de 6 nm à 14 nm et une modification progressive de la forme des particules est observée. Elles « s'arrondissent » avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche de silice.

À noter également qu'avec l'addition de 150 μL de TEOS, de petites nanoparticules de silice seules sont présentes sur les clichés MET (ces particules, d'environ 20 nm de diamètre sont bien visibles sur agrandissement du cliché MET de la Figure 3.16f) alors qu'aucune particule de silice n'a été observée pour des volumes plus faibles de TEOS. Le volume important de TEOS utilisé pour la préparation de cet échantillon a certainement induit, dans la solution, une sursaturation en précurseur de silice telle que le seuil de nucléation homogène de la silice a été atteint. Ces particules de silice restent, cependant, peu nombreuses dans l'échantillon final et il serait probablement possible d'éviter leur présence en ajustant les conditions de centrifugation de manière à ce que ces particules, nettement plus légères que les cœur@coquille (car plus petites et à base de silice seule) restent en suspension dans le surnageant à l'issue de l'étape de centrifugation. Dans le but d'éviter la formation de nanoparticules de silice isolées, une autre solution serait d'introduire les 150 μL de TEOS de manière fractionnée, à intervalle de temps régulier de manière à éviter que la sursaturation en précurseur de silice n'atteigne le seuil permettant la nucléation homogène de silice.¹³

La reproductibilité de l'enrobage de silice par microémulsion en phase inverse est décrite dans les parties B et C de l'Annexe (voir pages 338 à 342).

Les UCNPs enrobées de silice obtenues seront désignées sous la dénomination UCNP@SiO₂-X, avec X l'épaisseur en nm de la couche de silice (e.g. UCNP@SiO₂-4 équivaut à l'échantillon d'UCNPs enrobées d'une couche de silice de 4 nm).

La Figure 3.17 montre, en complément, des images de MEB de UCNP@SiO₂-4 et UCNP@SiO₂-14. Ces clichés témoignent que les échantillons UCNP@SiO₂-4 et UCNP@SiO₂-14 sont monodisperses ainsi que de l'absence de formation de coquilles ayant des cœurs multiples.

La stabilité des suspensions colloïdales d'UCNP@SiO₂ dispersées dans l'éthanol, le milieu de conservation de ces nanoparticules, a été vérifiée par mesures de DLS et de potentiel zêta (Figure 3.18). Concernant les mesures de potentiel zêta, seule celle de UCNP@SiO₂-6

(UCNP@SiO₂ ayant une épaisseur de silice de 6 nm) est montrée car les valeurs de potentiel zêta ne varient que peu avec l'épaisseur de la couche de silice.

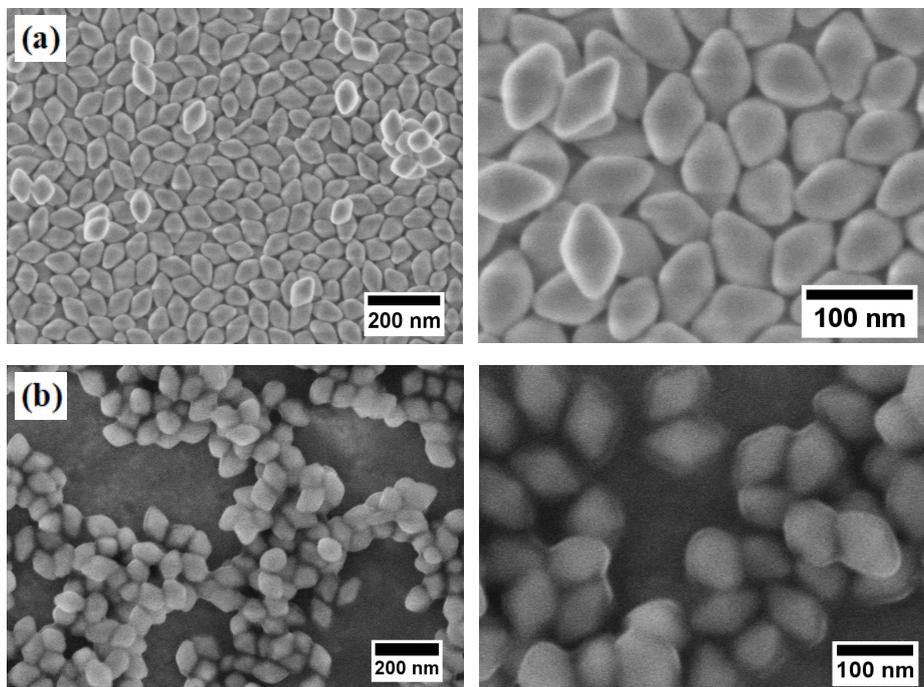


Figure 3.17. Images MEB de (a) UCNPs et (b) UCNPs@SiO₂.

La Figure 3.18a montre que les solutions caractérisées sont stables et homogènes (pas de signal à des valeurs de diamètre hydrodynamique élevées qui traduirait la formation d'agrégats). La mesure de potentiel zêta indique que les UCNPs enrobées de silice ont une valeur de potentiel zêta très négative dans l'éthanol (comprises entre -35 mV et -46 mV).

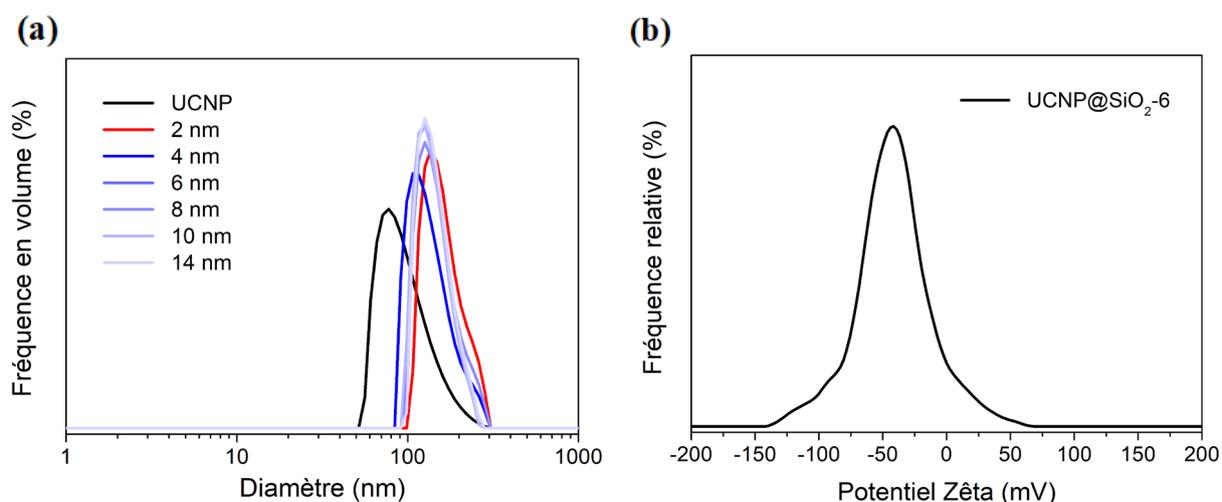


Figure 3.18. (a) Mesures de DLS des UCNPs ainsi que des UCNPs@SiO₂ avec différentes épaisseurs de silice et (b) mesures de potentiel zêta de UCNPs@SiO₂-6. Les UCNPs sont dispersées dans le cyclohexane à une concentration de 0,5 mg/mL et les UCNPs@SiO₂ sont dispersées dans l'éthanol à une concentration de 0,1 mg/mL

En comparaison, les solutions éthanoliques de nanoparticules de silice (diamètre de 78 nm) synthétisées par microémulsion en phase inverse ont une valeur de potentiel zêta de -43 mV.

Le Tableau 3.4 regroupe les valeurs extraites de diamètre solvodynamique D_s et de potentiel zêta ζ .

Tableau 3.4. Diamètres solvodynamiques mesurés par DLS et valeurs de potentiel zêta des différents UCNP@SiO₂ obtenus, après lavage et dispersion dans l'éthanol à une concentration de 0,1 mg/mL.

Épaisseur de silice par MET (nm)	0 *	2 ± 1	4 ± 1	6 ± 1	8 ± 1	10 ± 1	14 ± 2
D_s (nm)	83 *	136	107	126	126	126	126
ζ (mV)	/	-35	-46	-42	-43	-40	-41

* UCNPs du lot C dispersées dans le cyclohexane, ayant une longueur mesurée par MET de 90 nm et une largeur de 58 nm

Ces valeurs de potentiel zêta ne permettent cependant pas de conclure quant à la nature de la surface des nanoparticules (silice vs LiYF₄). En effet, bien qu'il n'y ait pas d'étude concernant le potentiel zêta des nanoparticules de LiYF₄ dans l'eau ou l'éthanol, les travaux de Li et al. sur des particules proches chimiquement (NaYF₄) ont montré que ces particules ont, dans l'eau et à des pH neutres, un potentiel zêta compris entre -25 et -35 mV,¹⁶ soit des valeurs similaires à celles de particules de silice dans les mêmes conditions. Concernant la stabilité colloïdale des suspensions dans l'éthanol, il n'existe, à notre connaissance, pas d'étude publiée à ce sujet pour des particules NaYF₄ ou LiYF₄, mais, dans le cas de particules de silice, il a été montré que le potentiel zêta diminue graduellement en allant de suspensions dans l'eau pure et à des suspensions dans l'éthanol pur mais que la stabilité colloïdale dépend surtout de l'affinité de la nanoparticule pour le solvant (lyophilicité) et est plus élevée dans l'éthanol que dans l'eau.¹⁷ Il est donc conclu que les suspensions colloïdales des UCNP@SiO₂ dans l'éthanol sont stables.

Hormis cela, il est constaté que les différentes épaisseurs de silice ne peuvent être distinguées par DLS, en raison de la précision de la mesure à des diamètres proches ou supérieurs à 100 nm.

Des analyses dispersives en énergie (EDX) par MET ont également été réalisées dans le but de savoir si le pourcentage massique expérimental de silice au sein de UCNP@SiO₂

correspond à celui théorique (en considérant que tout le TEOS est converti en coquille de silice). Le Tableau 3.5 et la Figure 3.19 regroupent et illustrent les données extraites des mesures EDX.

Tableau 3.5. Pourcentage massique (%) de SiO_2 au sein des UCNP@SiO_2 en fonction du volume de TEOS.

V(TEOS) (μL)	0 *	12,5	25	50	75	100	150
%m théorique (%)*	0 **	6,2	11,7	21,0	28,4	34,7	44,4
%m expérimental (%)	2 ± 1	9 ± 3	12 ± 2	22 ± 2	29 ± 3	36 ± 4	46 ± 5

*% en masse en considérant que tout le TEOS est converti en coquille de silice ** UCNPs seules, sans ajout de TEOS

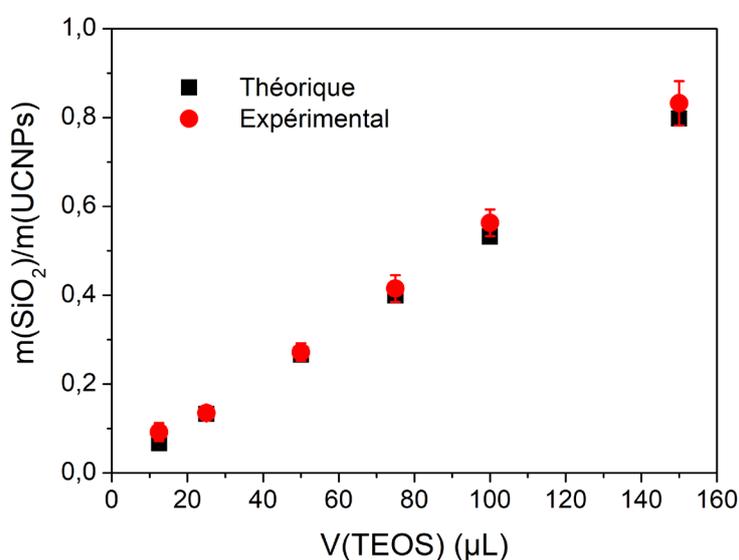


Figure 3.19. Comparaison des rapports en masse de silice sur UCNPs attendus avec ceux expérimentaux.

À noter que les UCNPs seules ont été analysées afin de vérifier la contribution en silicium du détecteur utilisé. Une source de pollution en silicium, liée au détecteur, est mise en évidence puisque, pour les UCNPs seules nous détectons un pourcentage massique de 2 ± 1 % alors qu'il devrait être égal à zéro. Par la suite, cette contribution a été retranchée des valeurs de pourcentage massique déterminées pour les autres échantillons.

Le Tableau 3.5 et la Figure 3.19 montrent que les pourcentages massiques expérimentaux en silice dans les UCNP@SiO_2 sont équivalents à ceux théoriques, à l'exception de l'expérience où le volume de TEOS introduit dans la microémulsion en phase inverse est de $12,5 \mu\text{L}$. En effet, il est observé que la valeur expérimentale en pourcentage massique de SiO_2 est, pour cet échantillon, bien supérieure à celle théoriquement attendue. De plus, l'écart-type

à la valeur moyenne est élevée (33%). Cette dispersion importante dans les teneurs en silice pourrait être due à la précision de la mesure EDX sur un échantillon où la teneur en silice est très faible. Elle est également probablement aussi liée au fait que l'épaisseur de la coquille de silice varie (en valeurs relatives), beaucoup pour cet échantillon (comme mis en évidence à partir de l'analyse de clichés MET).

Pour les autres échantillons l'analyse EDX permet de conclure que le TEOS introduit s'hydrolyse et se condense totalement autour des UCNPs, même pour l'échantillon obtenu par addition de 150 μL . Il semble donc que, pour cet échantillon, les quelques particules de silice isolées qui ont pu être observées sur les clichés MET de cet échantillon ne sont présentes qu'en très petite quantité et ne contribuent pas significativement à la consommation du TEOS. À partir de cette série d'échantillon, il est donc possible de prévoir l'épaisseur de silice au sein des UCNP@SiO₂ selon le volume de TEOS introduit (Figure 3.20).

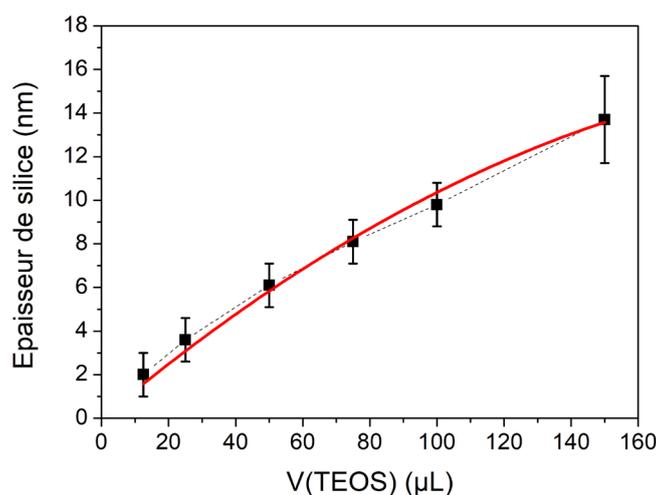


Figure 3.20. Épaisseur de silice en fonction de volume ajoutée de TEOS et traitement mathématique pour le fit des données en rouge.

La modélisation a été réalisée en tenant compte de UCNP@SiO₂-2 malgré sa polydispersité évidente et de UCNP@SiO₂-14 puisqu'il est considéré que les nanoparticules de silice seules détectées pour cet échantillon ne contribuent pas significativement à la consommation de TEOS.

Il est vérifié que l'épaisseur de silice ne varie pas linéairement avec le volume de TEOS introduit dans la microémulsion en phase inverse (en fixant l'ordonnée à l'origine à zéro, le R^2 est de 0,983). Un fit quadratique semble, par contre reproduire assez fidèlement l'évolution de l'épaisseur de silice en fonction du volume de TEOS injecté (Éq. 3.2).

$$\begin{aligned} \text{Épaisseur de silice} &= 0,13 \times V(\text{TEOS}) - 2,61 \times 10^{-4} \times V(\text{TEOS})^2 & \text{Éq. 3.2} \\ R^2 &= 0,997 \end{aligned}$$

L'enrobage de silice est donc bien contrôlé par microémulsion en phase inverse. Des couches de silice fines de 2 nm à 14 nm ont été réalisés en variant le volume de TEOS additionné à la microémulsion en phase inverse. Cependant, il a été vu que pour le plus faible volume de TEOS (12,5 μL), l'enrobage de silice au sein de la coquille de silice qui entoure l'échantillon (UCNP@SiO₂-2) est polydisperse et non-homogène à la surface des UCNPs. C'est pourquoi, cet échantillon a été exclu de la partie suivante de l'étude portant sur la caractérisation des propriétés de luminescence des UCNP@SiO₂.

3.2.2. Photoluminescence des nanoparticules d'upconversion enrobées de silice

Il a été vu dans la partie 3.1.2 que la luminescence d'upconversion des UCNPs dépend de plusieurs facteurs, dont la densité de puissance d'excitation du laser à 976 nm. Ici, leur luminescence sera étudiée en fonction de l'épaisseur de silice et un échantillon de UCNP@SiO₂ sera choisi dans le but d'étudier la variation de leur luminescence en fonction de la densité de puissance est similaire aux UCNPs seules.

3.2.2.a. Dépendance de la luminescence d'upconversion en fonction de l'épaisseur de silice

La luminescence d'upconversion des UCNP@SiO₂ ayant une épaisseur de silice de 4 nm à 14 nm et dispersées dans l'éthanol, est évaluée dans cette sous-partie et comparée à celle des UCNPs natives et dispersées dans le cyclohexane. L'objectif est de savoir s'il existerait une épaisseur de silice optimale pour la luminescence des UCNPs.

Il est connu que les phénomènes de désactivation non-radiative, qui ont très majoritairement lieu en surface, nuisent au rendement d'upconversion des UCNPs. C'est pourquoi, pour des UCNPs aux caractéristiques similaires, plus leur taille est petite (donc plus leur ratio surface exposée sur volume augmente), moins la luminescence d'upconversion est intense.

Cette désactivation est plus importante dans un milieu pourvu de groupements hydroxyles (e.g. eau, éthanol) que dans un solvant exempt de liaisons O-H car les vibrations des liaisons O-H induisent une relaxation plus importante de phonons que celles des liaisons C-H.⁷

La Figure 3.21 montre les spectres de photoluminescence des nanoparticules UCNP@SiO₂ avec une épaisseur de coquille de silice comprise entre 4 et 14 nm. La concentration en UCNPs dans chaque solution est de 0,5 mg/mL. Il est intéressant de remarquer que les intensités d'émission varient en fonction de l'épaisseur de la couche de silice. En élargissant l'épaisseur de silice de 4 nm à 14 nm, l'intensité intégrée des émissions diminue nettement (d'un facteur de ~ 2,35), que les émissions soient de l'UV, du visible ou bien du proche IR. Par ailleurs, la Figure 3.22b montre que lorsque la couche de silice s'épaissit, les ratios en intensité intégrée sont constants. Cela signifierait que l'épaisseur de la couche de silice n'a pas d'influence sur les rapports en intensité des émissions, mais seulement sur la luminescence d'upconversion (dans les conditions d'irradiance utilisées pour cette partie de l'étude).

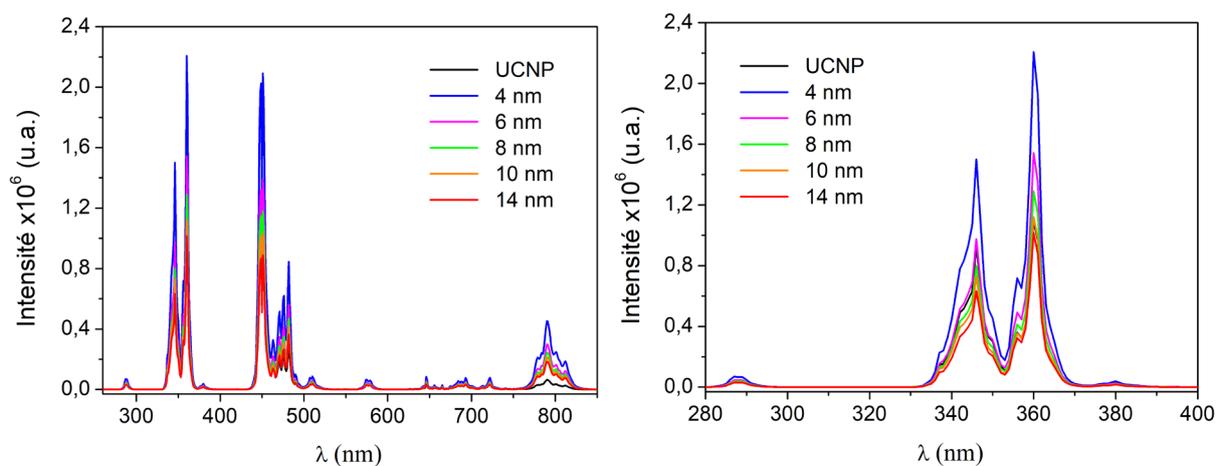


Figure 3.21. Luminescence d'upconversion de solutions d'UCNPs et d'UCNP@SiO₂ ayant différentes épaisseurs de coquille de silice, avec à gauche les émissions du proche IR à l'UV et à droite un zoom dans le domaine spectral UV. Les UCNPs sont dispersées dans le cyclohexane tandis que les UCNP@SiO₂ le sont dans l'éthanol. La concentration en UCNPs dans chaque solution est de 0,5 mg/mL. Ces nanoparticules sont excitées sous irradiation laser 976 nm (diamètre du faisceau : 400 μ m ; une densité de puissance : 1900 W/cm²).

Il y a donc bien un effet de l'épaisseur de la couche de silice sur la luminescence d'upconversion des UCNPs et même une couche relativement fine de 14 nm a un impact négatif important sur la luminescence. Nous remarquons également que la luminescence d'upconversion dans l'éthanol des UCNP@SiO₂ possédant une épaisseur de silice entre 4 nm et 10 nm est supérieure ou similaire à celle des UCNPs dispersées dans le cyclohexane.

La Figure 3.22a, où les UCNP seuls correspondent aux points avec une épaisseur de silice de 0 nm, permet de mieux se rendre compte de cette observation. Il est difficile de tirer des conclusions de l'augmentation de luminescence d'upconversion entre les particules nues et celles recouvertes de silice parce que les mesures sont réalisées dans des solvants différents et qu'il faudrait tenir compte de l'absorption et de la diffusion du rayonnement laser pour chaque solvant.

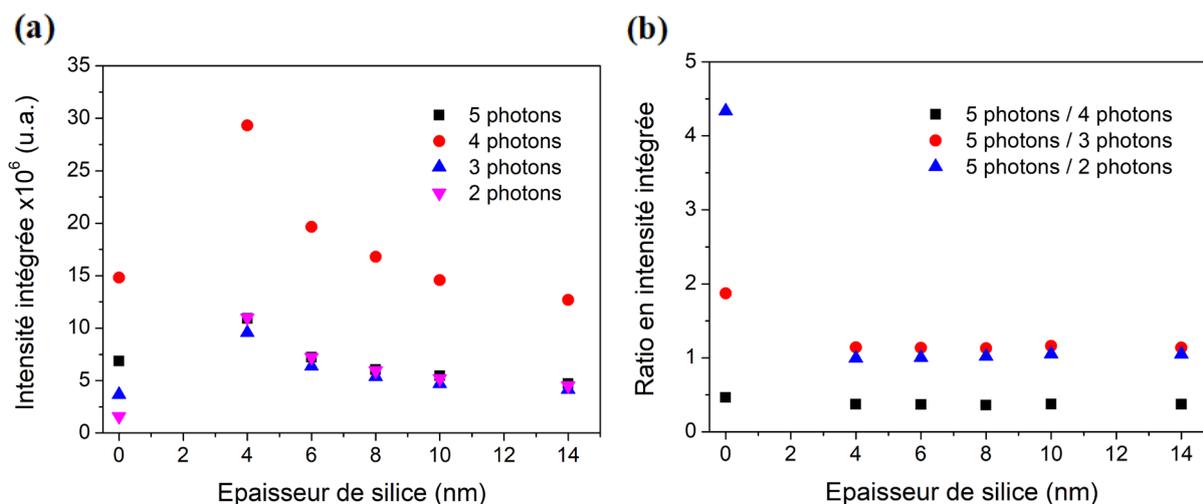


Figure 3.22. (a) Évolution des intensités intégrées des émissions à 2, 3, 4 ou 5 photons des émissions des UCNP et de UCNP@SiO₂ et (b) variation des rapports en intensité intégrée, en fonction de l'épaisseur de silice. Les UCNP sont dispersées dans le cyclohexane tandis que les UCNP@SiO₂ le sont dans l'éthanol. La concentration en UCNP dans chaque solution est de 0,5 mg/mL. Elles sont illuminées par un rayon laser 976 nm (diamètre du faisceau : 400 μm ; une densité de puissance : 1900 W/cm²).

Concernant la série d'expériences réalisée sur les UCNP@SiO₂ d'épaisseur de coquille variable, l'effet de l'épaisseur de la couche de silice observé ici est significativement plus important que celui rapporté par Fujii et al., qui observaient une diminution de la luminescence d'upconversion d'1/3 quand la couche de silice passe de 10 à 30 nm. Par ailleurs, cet impact négatif de l'épaisseur de la coquille de silice est difficile à expliquer sur la seule base de l'absorption des rayonnements reçus et émis par la coquille de silice puisque la silice absorbe peu dans ce domaine spectral et que l'épaisseur de la coquille de silice reste très faible.

Une autre origine possible de l'impact négatif de la coquille de silice sur la luminescence pourrait être liée à une augmentation de la diffusion du rayonnement incident avec l'augmentation des particules présentes dans la solution. Mieux comprendre l'origine de l'effet de la couche de silice sur la luminescence nécessiterait des expériences complémentaires comme une évaluation de la diffusion et de l'absorption du rayonnement proche IR (idéalement

en utilisation des particules $\text{LiYF}_4(\text{matrice non dopée})@\text{SiO}_2$ ainsi que des mesures de luminescence et de décroissance de luminescence dans D_2O et H_2O pour mieux mettre en évidence le rôle protecteur éventuel de la coquille de silice. Ces expériences n'ont pas été réalisées faute de temps, d'équipement (les intensités intégrées comparées ont été mesurées sans sphère d'intégration, ce qui ne donne pas accès aux rendements quantiques) et parce qu'elles n'étaient pas nécessaires à la réalisation de l'objectif principal de cette thèse : l'impact négatif d'une coquille de silice trop épaisse est, quelle que soit son origine, suffisamment clairement établi pour permettre de choisir, pour la suite de l'étude une épaisseur de coquille de silice de 4 nm.

3.2.2.b. Évolution des propriétés luminescentes des nanoparticules enrobées de silice en fonction de la densité de puissance du laser

Il s'agit dans cette sous-partie de vérifier que la luminescence d'UC de $\text{UCNP}@\text{SiO}_2-4$ dispersées dans l'éthanol varie selon la densité de puissance, de la même façon que les UCNPs seules dispersées dans le cyclohexane. La Figure 3.23 regroupe les spectres de photoluminescence de $\text{UCNP}@\text{SiO}_2-4$ sous différentes densités de puissance d'excitation. Il est remarqué que la luminescence d'UC est bien modulée par la densité de puissance incidente.

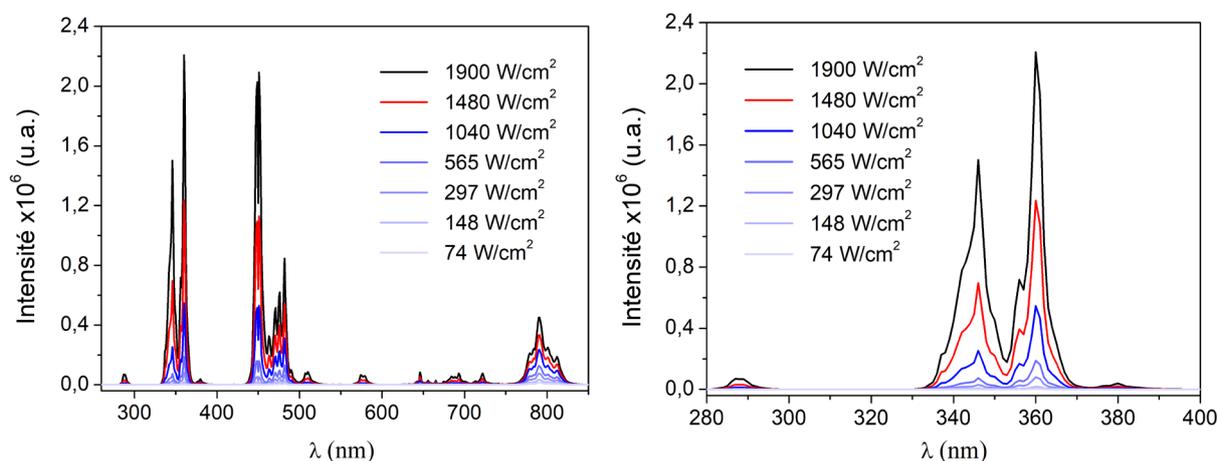


Figure 3.23. Luminescence d'UC d' $\text{UCNP}@\text{SiO}_2-4$ sous différentes densités de puissance d'excitation, avec à gauche les émissions du proche IR à l'UV et à droite un zoom dans le domaine spectral UV. Les $\text{UCNP}@\text{SiO}_2-4$ sont dispersées dans l'éthanol, où la concentration en UCNPs est de 0,5 mg/mL. Ces nanoparticules sont excitées sous irradiation laser 976 nm (diamètre du faisceau 400 μm).

Plus la densité de puissance du laser 976 nm augmente, plus les émissions sont intenses. Cependant, contrairement aux UCNPs dispersées dans le cyclohexane, les émissions de photons

à 290 nm et 347 nm (5 photons) par les UCNP@SiO₂-4 n'est favorisée par rapport aux émissions de lumière proche IR (2 photons), que lorsque la densité de puissance excède ~ 1750 W/cm² (contre ~ 700 W/cm² pour les UCNPs) (Figure 3.24b et Figure 3.11b page 155).

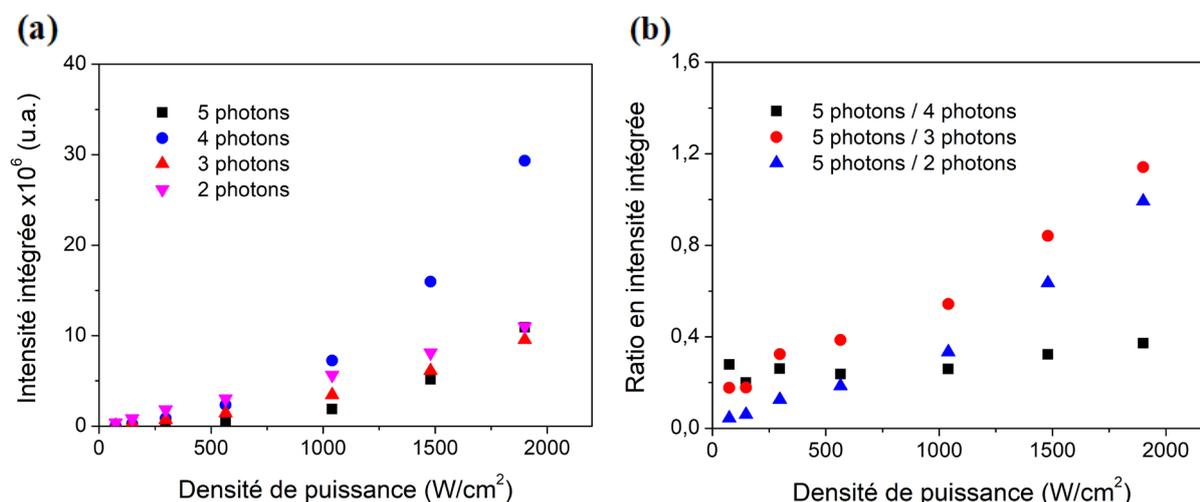


Figure 3.24. (a) Évolution des intensités intégrées des émissions à 2, 3, 4 ou 5 photons des UCNP@SiO₂-4 et (b) variation des rapports en intensité intégrée, en fonction de la densité de puissance du laser. Les UCNP@SiO₂-4 sont dispersées dans l'éthanol, où la concentration en UCNPs est de 0,5 mg/mL. Ces nanoparticules sont excitées sous irradiation laser 976 nm ayant un diamètre de 400 μ m.

Ainsi, la conversion ascendante de photons vers les plus hautes énergies est moins favorisée au sein des solutions éthanoliques de UCNP@SiO₂. Il y a deux explications possibles à cela, toutes deux liées aux vibrations O-H :

1. l'éthanol : la couche de silice de 4 nm serait poreuse, rendant accessible la surface des UCNPs aux molécules (l'éthanol) à l'origine de l'extinction de l'upconversion vers les plus hauts niveaux d'énergie (à noter qu'augmenter l'épaisseur de la couche de silice ne serait pas une solution efficace, comme en témoignent les résultats reportés dans le paragraphe précédent) ;
2. l'enrobage pourrait contenir à l'interface silice/UCNP un nombre conséquent de silanols induisant l'extinction de surface.

Mieux comprendre l'impact négatif de l'éthanol et ou des silanols dans la luminescence nécessiterait de réaliser des mesures dans D₂O.

3.2.3. Bilan intermédiaire

À travers l'utilisation d'une microémulsion en phase inverse, les UCNPs hydrophobes (en raison des molécules d'oléate présentes sur leur surface) ont été enrobées d'une fine couche

de silice. L'épaisseur de l'enrobage a été modulée à travers la variation du volume de TEOS introduit dans la microémulsion en phase inverse. Les épaisseurs obtenues sont comprises entre 2 nm et 14 nm et les solutions éthanoliques de UCNP@SiO₂ sont stables.

Dans les conditions conduisant à l'épaisseur de silice la plus fine (2 nm, 12,5 µL de TEOS), la couche de silice apparaît comme trop inhomogène et probablement discontinue. Pour toutes les autres épaisseurs la couche de silice est suffisamment homogène et continue. A noter que, dans le cas de l'échantillon obtenu par addition de la quantité maximale de TEOS (250 µL) des particules de silice ont été observées qui traduisent une nucléation homogène de la silice pour cette concentration élevée de TEOS. Cependant, ces particules semblent, d'après les clichés MET et les calculs, être très minoritaires et ne pas contribuer de manière significative à la consommation du TEOS.

L'étude de l'influence de l'épaisseur de la couche de silice sur la photoluminescence des UCNP@SiO₂ indique qu'il faut privilégier une épaisseur de silice la plus fine possible pour ne pas nuire à la luminescence d'upconversion. Par ailleurs, la conversion ascendante de photons pour produire les photons les plus énergétiques (UV et visible) est, pour une même irradiance, moins favorisée par rapport à celle conduisant à des photons de faible énergie (proche infra-rouge) pour les UCNP@SiO₂ dans l'éthanol que pour les UCNPs dans le cyclohexane. Ce phénomène a été attribué à la présence de liaisons O-H (silanol de l'alcool) responsables des phénomènes d'extinction de surface. Néanmoins, pour des irradiances suffisamment élevées (> 1200 W/cm²) et pour une couche de silice de 4 nm d'épaisseur, la production d'UV est majoritaire.

Pour finir, l'enrobage de silice par microémulsion en phase inverse, qui nécessite de grands volumes de solvant organique par masse d'UCNPs, n'est pas en adéquation avec les principes de la chimie verte. Par ailleurs, la méthode d'enrobage de silice par microémulsion en phase inverse nécessite une phase d'optimisation lorsque la taille des UCNPs varie fortement. Une autre voie a donc été explorée afin de réaliser l'enrobage dans un milieu plus vert qui va être décrite dans la partie qui suit.

Partie 3

Échange de l'oléate par un silsesquioxane

La surface des UCNPs est hydrophobe en raison de la présence d'oléate comme agent protecteur. Pour recouvrir de silice ces nanoparticules dans l'eau ou l'éthanol, il est tout d'abord nécessaire de les rendre stables dans ces solvants. Cela passe par des échanges de ligands, c'est à dire le remplacement de l'oléate par un ligand porteur d'une terminaison beaucoup plus hydrophile. Par ailleurs, cette terminaison doit aussi avoir une affinité avec la silice pour orienter ensuite sa croissance vers la surface des UCNPs. La molécule la plus couramment utilisée pour cela est un polymère, le polyvinylpyrrolidone (PVP).

Une approche beaucoup moins usuelle, et qui, pour l'instant, n'a pas été exploitée pour les particules d'upconversion consiste à échanger l'oléate par un silsesquioxane (POSS, Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane) anionique pour atteindre l'objectif. L'octa(tétraméthylammonium) POSS (Figure 3.25) est une cage dont les sommets sont 8 atomes de silicium reliés entre eux par des ponts oxo, il est soluble et stable dans l'eau et l'éthanol. La formation d'une monocouche de POSS sera assimilée à la présence d'une couche de silice ayant une épaisseur inférieure à 1 nm et cette couche de primer semblable à de la silice devrait favoriser la croissance ultérieure de la coquille de silice à sa surface par le procédé Stöber. Dans un premier temps, l'échange de ligands sera décrit puis un enrobage de silice non optimisé par la méthode de Stöber modifiée sera présenté.

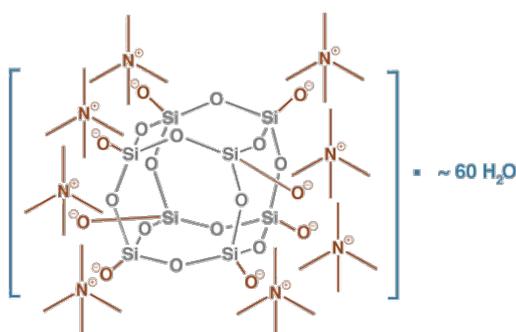


Figure 3.25. Représentation du TMA-POSS

3.3.1. Échange de ligands

Pour réaliser l'échange de ligand de l'oléate par le POSS, les conditions expérimentales ont été adaptées à partir des travaux publiés par Frankamp et al.¹⁸ Ils ont réussi à échanger les oléates à la surface de nanoparticules d'oxyde de fer par le POSS, en agitant pendant 24 h un mélange de nanoparticules dispersées dans le cyclohexane en présence d'une phase aqueuse contenant le POSS à différentes concentrations.

La méthode a été modifiée pour que l'échange de ligands se fasse en quelques minutes et le protocole employé est décrit plus précisément dans la sous-partie 2.2.2.a (page 115).

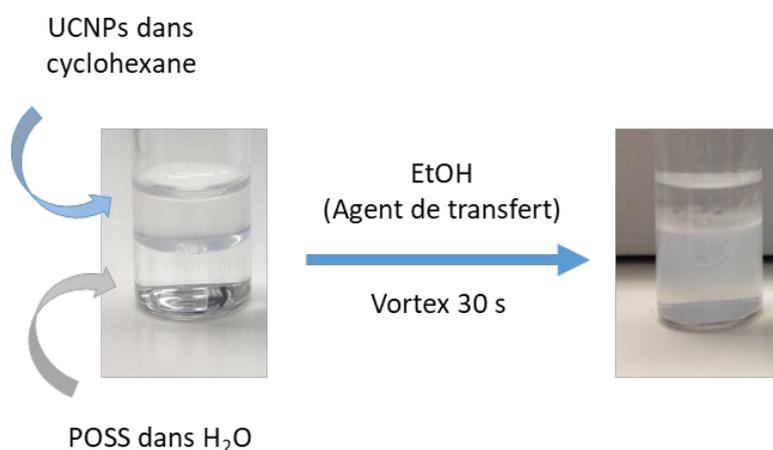


Figure 3.26. Illustration de l'échange de l'oléate par le POSS

Pour ce faire, un agent de transfert a été introduit, l'éthanol. Cet agent de transfert permet de diminuer les tensions interfaciales entre les phases organique et aqueuse en raison de sa relative solubilité dans les deux phases. Cela rend l'échange de ligands et le transfert des nanoparticules de la phase organique à la phase aqueuse beaucoup plus rapide.

La Figure 3.26 illustre l'échange de ligands, conduisant à un transfert de phase des UCNPs : initialement, la phase organique constituée d'UCNPs à 10 mg/mL dans le cyclohexane est légèrement diffusante alors que la phase aqueuse contenant le POSS est transparente. Après ajout d'éthanol, agitation vigoureuse pendant 30 s et une attente de quelques minutes de décantation, la phase organique est devenue transparente alors que la phase aqueuse est désormais diffusante. Cette première observation visuelle tend à indiquer que les UCNPs ont été transférées très majoritairement ou totalement de la phase organique à la phase aqueuse et donc que l'oléate a été remplacé par le POSS à la surface des nanoparticules.

Des mesures de DLS et de potentiel zêta ont alors été réalisées pour confirmer les observations (Figure 3.27). Le diamètre solvodynamique des UCNP dispersées dans le cyclohexane à 10 mg/mL est élevé (241 nm), par comparaison avec celui des UCNP dans une solution à 0,5 mg/mL (77 nm). Il est probable qu'à cette forte concentration les particules soient partiellement agglomérées. Après transfert dans l'éthanol le diamètre solvodynamique diminue nettement puisqu'il est de 116 nm, ce qui indique que les UCNP agglomérées se désagrègent complètement lors du transfert.

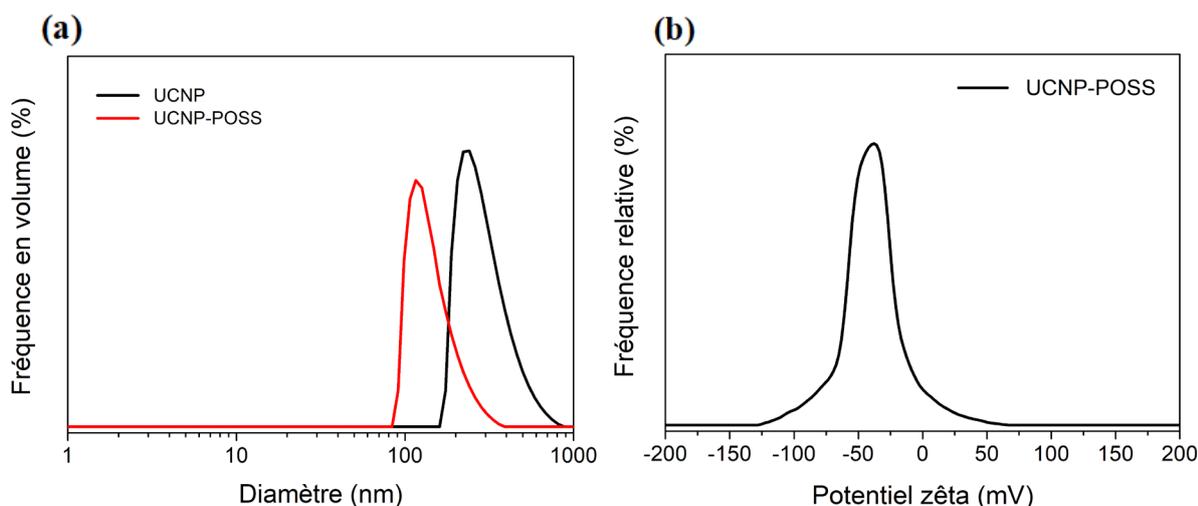


Figure 3.27. (a) Mesures de DLS de la solution d'UCNPs avant échange de ligands à une concentration de 10 mg/mL dans le cyclohexane et des UCNPs redispersées dans l'éthanol à une concentration de 0,5 mg/mL après échange de ligands et lavage ; (b) mesure de potentiel zêta de UCNP-POSS redispersées dans l'éthanol.

La mesure de potentiel zêta (Figure 3.27b) indique que la charge de surface des UCNP après échange de ligands et redispersion dans l'éthanol est fortement négative ($\zeta = -38$ mV), et similaire à celui des UCNP@SiO₂ mesurées dans l'éthanol. Cela montre que les nanoparticules sont recouvertes de POSS adsorbés à leur surface.

En ce qui concerne le pourcentage de transfert des UCNP de la phase organique à la phase aqueuse, après séchage des nanoparticules dans la phase aqueuse, la masse mesurée est de 87 mg en moyenne (± 9 mg) alors que la masse initiale d'UCNP dans la phase organique est de 100 mg. Le rendement est donc de l'ordre de 80-85 % (en faisant l'hypothèse que l'oléate puis le POSS ne contribuent pas significativement à la masse de l'échantillon).

La phase organique contenant initialement les UCNP a été caractérisée par DLS avant et après transfert de phase des nanoparticules (Figure 3.28). Aucun pic pouvant correspondre aux UCNP n'est constaté après transfert (l'artefact mesuré par l'appareil à très faible diamètre

solvodynamique est probablement dû au fait que la mesure est réalisée sur une solution ne contenant plus de particules). L'absence de particules dans la phase organique est confirmée par la comparaison, dans exactement les mêmes conditions et paramètres d'acquisition (volume similaire ; filtre optique, focus et angle de mesure identiques) de la fréquence de comptage par seconde qui a chuté de 1027 (avant transfert) à 55 (après transfert) kcps. Cela indique que le transfert est quasi-total (>95%). La Figure V de l'Annexe (page 343) appuie cette hypothèse. Le résultat, un peu plus faible, obtenu par pesée peut s'expliquer par une perte des particules lors des différentes étapes nécessaires pour les isoler de la solution.

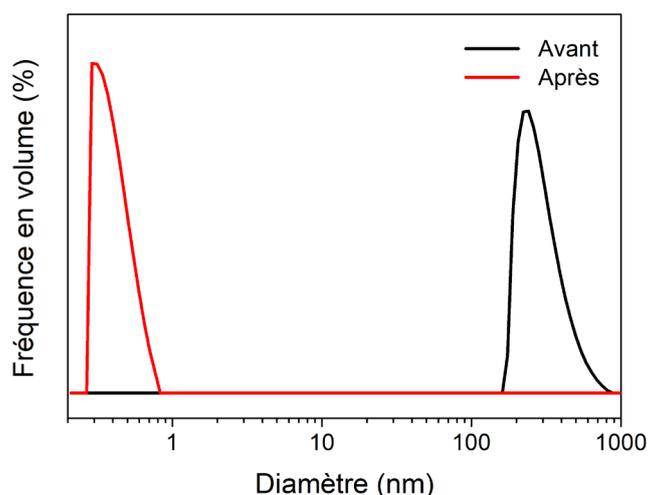


Figure 3.28. Mesures de DLS de la phase organique avant et après transfert de phase.

Les UCNP-POSS ont été caractérisées par MET (Figure 3.29). Comme attendu, compte tenu de la finesse de la couche de silice que représente l'adsorption d'une mono-couche de POSS (< 1 nm) il n'est pas possible de distinguer la présence, sur ces clichés MET, d'une coquille de silice à la surface des UCNPs.

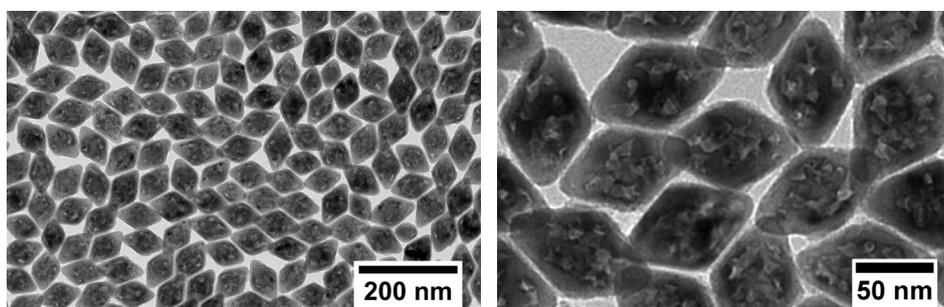


Figure 3.29. Images MET des UCNPs avec le POSS comme agent de surface.

La Figure 3.30 compare la luminescence d'upconversion de UCNP-POSS à UCNP@SiO₂-4. La luminescence de UCNP-POSS est 5 fois plus faible que celle de

UCNP@SiO₂-4. À la différence de la coquille de silice de 4 nm, la couche de POSS entourant les UCNPs est donc trop fine pour assurer une barrière protectrice suffisante pour isoler la surface des particules des groupements -OH du solvant.

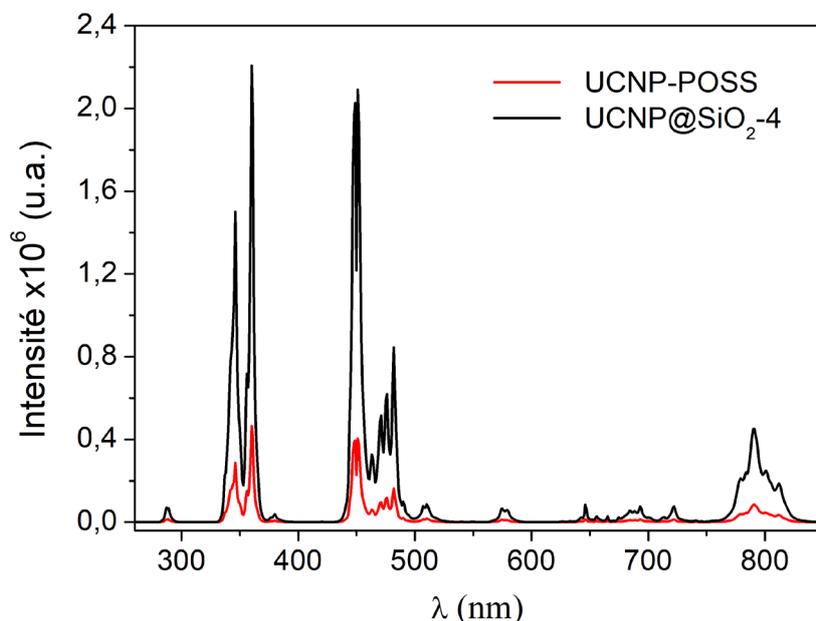


Figure 3.30. Comparaison de la luminescence de UCNPs-POSS à UCNPs@SiO₂-4 dispersées dans l'éthanol, sous excitation laser 976 nm (diamètre de faisceau : 400 μm ; densité de puissance : 1900 W/cm²). La concentration en UCNPs dans chaque solution est de 0,5 mg/mL.

Il a été mentionné précédemment que l'échange de l'oléate par le POSS à la surface des UCNPs a pour but de les disperser dans un solvant tel que l'eau ou l'éthanol, pour ensuite utiliser le POSS comme couche d'approche (primer) pour faire croître à sa surface et de manière contrôlée, une couche de silice fine et homogène dans un milieu eau/alcool, plus en accord avec les principes de la chimie verte que le cyclohexane.

3.3.2. Enrobage de silice par une méthode de Stöber modifiée

Les UCNPs-POSS ont été enrobés de silice par une méthode de Stöber modifiée. Le protocole utilisé et décrit dans la sous-partie 2.2.2.b du Chapitre 2 page 115. Le protocole d'enrobage n'a pas été optimisé, puisqu'il s'agit ici juste de vérifier que la croissance de silice est orientée vers la surface des UCNPs grâce à la présence du POSS à leurs surfaces. Dans un premier temps, les nanoparticules obtenues ont été caractérisées par des mesures de DLS et de potentiel zêta (Figure 3.31).

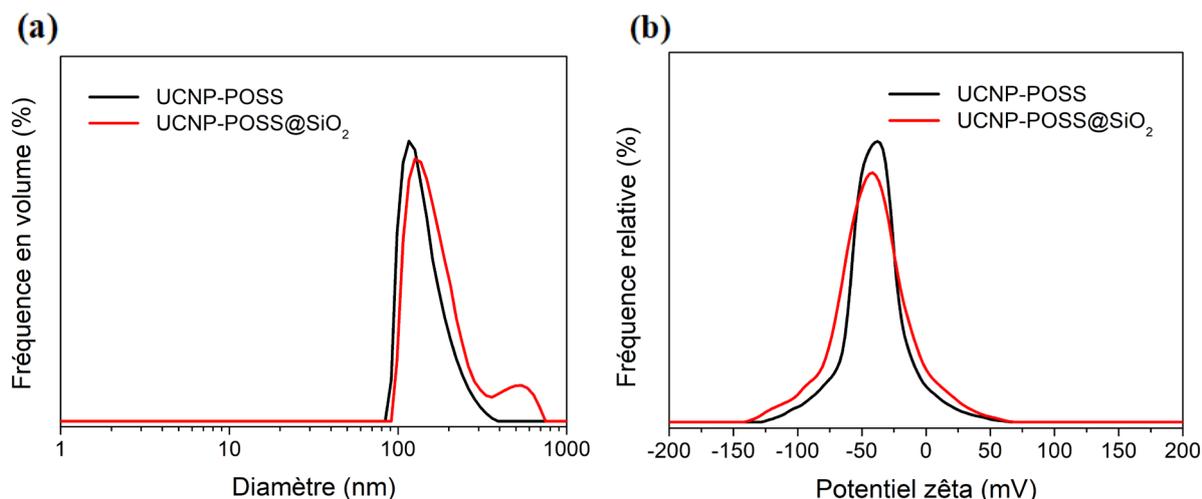


Figure 3.31. (a) Mesures de DLS des UCNP-POSS et UCNP-POSS@SiO₂ dispersées dans l'éthanol à une concentration de 0,5 mg/mL et (b) mesures de potentiel zêta des mêmes solutions.

En analysant les mesures de DLS, il apparaît que le diamètre solvodynamique des UCNP-POSS@SiO₂ est légèrement supérieur à celui de UCNP-POSS (126 nm contre 116 nm). Cependant, compte tenu de la précision de l'appareil dans cette gamme de diamètres, il n'est pas possible de conclure que ce changement de diamètre solvodynamique indique la formation d'une couche de silice. Par ailleurs, la distribution en taille des UCNP-POSS@SiO₂ présente un second pic, peu intense, vers 460 nm, qui indique que, après l'étape d'enrobage, des agrégats sont présents dans la solution, formés soit pendant l'enrobage de silice, soit après.

D'après les mesures de potentiel zêta, les agglomérats/agrégats ne devraient pas s'être formés après l'enrobage en raison de la forte valeur négative du potentiel zêta ($\zeta = -42$ mV). Bien sûr, il pourrait aussi s'agir de nanoparticules de silice de dimensions micrométriques. À noter que les valeurs de potentiel zêta de UCNP-POSS et UCNP-POSS@SiO₂ sont identiques.

Les échantillons ont donc été observés par MET afin de déterminer si les UCNP-POSS ont été enrobés de silice à travers la méthode de Stöber modifiée (Figure 3.32). Les images confirment cet enrobage. Cependant, des coquilles ayant de multiples cœurs sont également présentes en nombre conséquent sur les clichés MET. L'examen de ces coquilles à cœur multiple indique que l'agglomération a probablement eu lieu au tout début de la formation de la coquille puisque les cœurs sont très proches les uns des autres (si une couche de silice les sépare, elle est très fine). La formation de ces coquilles à cœurs multiples est cohérente avec le pic à 460 nm dans la distribution de diamètre solvodynamique.

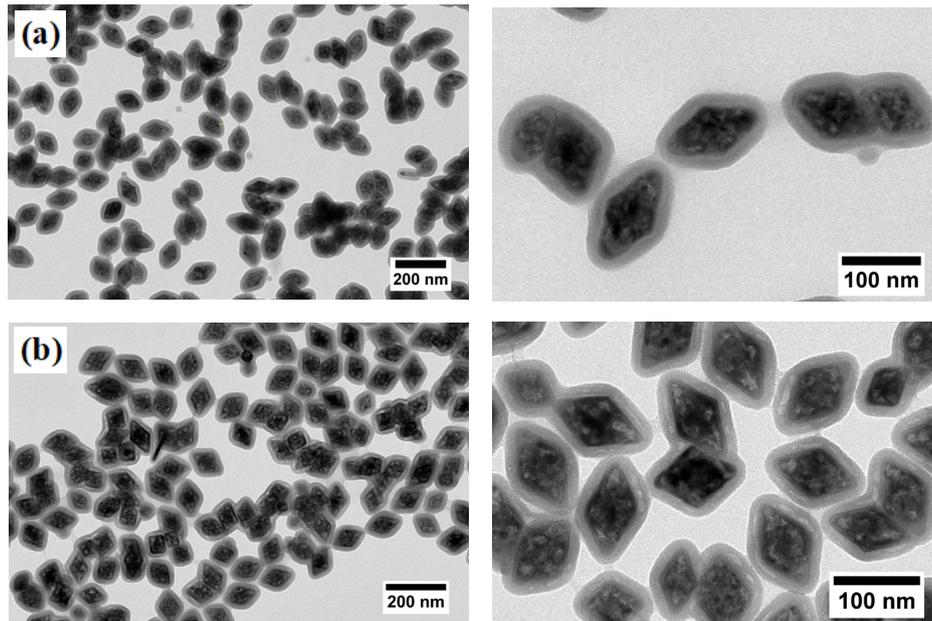


Figure 3.32. Images MET des UCNP-POSS@SiO₂ (a) avant lavage et (b) après lavage.

Par ailleurs, l'examen des clichés MET des UCNP-POSS@SiO₂ avant lavage confirme la quasi-absence de particules de silice isolées et les quelques particules de silice (diamètre de ~ 25 nm) qui peuvent être observées sur le cliché avant lavage sont totalement éliminées après. La croissance de la silice est donc fortement orientée vers la surface des UCNP-POSS. La présence de POSS à la surface des nanoparticules semble donc aider à favoriser la formation d'un enrobage et limiter celle de nanoparticules isolées. Pour s'en assurer, il faudrait réaliser la même expérience à partir d'UCNP « nues » (obtenues par échange des ligands oléates par des protons).

L'évaluation de l'épaisseur de la couche de silice a été menée par comptage depuis les images de MET. La distribution en taille (Figure 3.33) montre que l'épaisseur est de 16 ± 2 nm. La couche de silice est donc bien homogène pour tout l'échantillon.

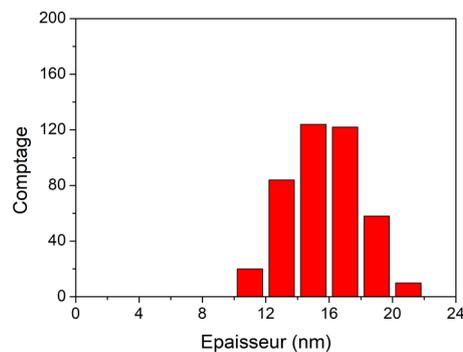


Figure 3.33. Distribution des épaisseurs de silice mesurées au sein de l'échantillon UCNP-POSS@SiO₂.

L'échantillon a par ailleurs été observé par MEB (Figure 3.34) et ces images confirment bien la formation de coquille avec de multiples cœurs puisque les nanoparticules sont comme agglomérées (en particulier par comparaison avec les clichés MEB des particules cœur-coquille obtenues par microémulsion inverse (Figure 3.17 page 164).

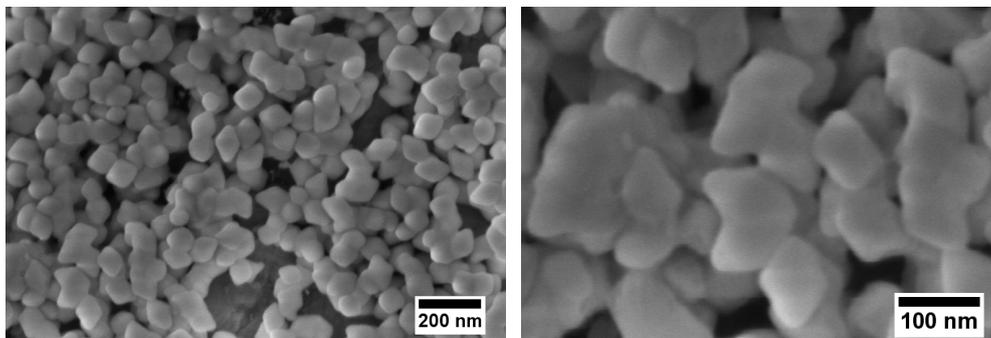


Figure 3.34. Images MEB des UCNP-POSS@SiO₂.

Ces résultats préliminaires ont permis d'établir que l'enrobage de silice par une méthode de Stöber modifiée peut être réalisé sur les UCNP-POSS et conduire à la formation d'un enrobage homogène. Cependant, la méthode reste à optimiser en modulant par exemple la concentration en nanoparticules initialement présentes pour éviter la formation de coquilles avec de multiples cœurs. Une fois ce protocole optimisé, la variation de la concentration initiale en TEOS dans le mélange réactionnel devrait permettre d'enrober les UCNP-POSS par des couches de silice de diverses épaisseurs dans des conditions de synthèse plus « vertes » que celles nécessaires à l'enrobage en microémulsion en phase inverse.

Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre, la synthèse des UCNPs a tout d'abord été abordée. Ces UCNPs dont la composition est $\text{LiYF}_4:\text{Yb}^{3+}(25\%),\text{Tm}^{3+}(0,5\%)$ présentent une intense luminescence d'upconversion sous illumination laser à 976 nm. Elles émettent de la lumière dans le proche IR (bande à 792 nm), dans le visible (lumière bleue à 450 nm et 475 nm) et ce qui est le plus intéressant pour ce projet : des photons UV avec des bandes d'émission intenses à 347 nm et 362 nm. Il a été vu que l'émission d'UV par les UCNPs est d'autant plus importante et favorisée (par rapport à l'émission dans le proche IR) que la densité de puissance d'excitation est élevée.

L'enrobage de silice par microémulsion en phase inverse a ensuite permis de disperser les UCNPs de manière stable dans un milieu éthanolique. Le contrôle de l'épaisseur de silice, entre 2 nm et 14 nm, a facilement été effectué à travers la variation du volume de précurseur ajouté. Il s'est avéré qu'une couche ultrafine de 4 nm est optimale pour la luminescence des $\text{UCNP}@\text{SiO}_2$. En effet, pour cette épaisseur de coquille de silice, leur luminescence d'upconversion reste élevée après redispersion dans l'éthanol, malgré les groupements -OH de ce solvant qui contribuent à une extinction de surface du phénomène d'upconversion.

La microémulsion en phase inverse étant consommatrice en produits non recyclés, une voie alternative a été testée pour réaliser l'enrobage de silice dans un milieu eau-éthanol. La première étape a consisté en un échange de l'oléate par un polyanion silicique TMA-POSS. Cette étape permet le transfert des UCNPs en solvant hydrophile avec un très bon rendement, supérieur à 90%, tout en recouvrant la surface des UCNPs d'une couche fine dont la nature chimique, proche de celle de la silice s'est avérée favorable pour orienter la croissance ultérieure d'une coquille de silice par une méthode de Stöber modifiée. Ce protocole expérimental reste à optimiser afin d'éviter la formation de coquilles avec de multiples cœurs.

Avec cette étape de préparation des $\text{UCNP}@\text{SiO}_2$, la phase suivante qui va maintenant être abordée va consister à déposer du ZnO par-dessus la silice.

Références

1. Zheng, K. *et al.* Recent Advances in Upconversion Nanocrystals: Expanding the Kaleidoscopic Toolbox for Emerging Applications. *Nano Today* **29**, 100797 (2019).
2. Mahalingam, V., Vetrone, F., Naccache, R., Speghini, A. & Capobianco, J. A. Colloidal $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -Doped LiYF_4 Nanocrystals: Multiple Luminescence Spanning the UV to NIR Regions via Low-Energy Excitation. *Adv. Mater.* **21**, 4025–4028 (2009).
3. Zhang, Y., Shi, Y., Liu, L., Song, M. & Qin, Z. Synthesis of Tetragonal Phase $\text{LiYF}_4:\text{Yb}$ and Tm Microcrystals with Strong UV Upconversion Fluorescence. *J. Nanomater.* **2018**, 1–4 (2018).
4. Cheng, T., Marin, R., Skripka, A. & Vetrone, F. Small and Bright Lithium-Based Upconverting Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 12890–12899 (2018).
5. Maurizio, S. L., Tessitore, G., Mandl, G. A. & Capobianco, J. A. Luminescence Dynamics and Enhancement of the UV and Visible Emissions of Tm^{3+} in $\text{LiYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ Upconverting Nanoparticles. *Nanoscale Adv.* **1**, 4492–4500 (2019).
6. Fujii, K., Kitamoto, Y., Hara, M., Odawara, O. & Wada, H. Optical Properties of Silica-coated $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er},\text{Yb}$ Nanoparticles in the Presence of Polyvinylpyrrolidone. *J. Lumin.* **156**, 8–15 (2014).
7. Arppe, R. *et al.* Quenching of the Upconversion Luminescence of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ and $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ Nanophosphors by Water: the Role of the Sensitizer Yb^{3+} in Non-radiative Relaxation. *Nanoscale* **7**, 11746–11757 (2015).
8. Lahtinen, S. *et al.* Disintegration of Hexagonal $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ Upconverting Nanoparticles in Aqueous Media: The Role of Fluoride in Solubility Equilibrium. *J. Phys. Chem. C* **121**, 656–665 (2017).
9. Wang, F., Wang, J. & Liu, X. Direct Evidence of a Surface Quenching Effect on Size-Dependent Luminescence of Upconversion Nanoparticles. *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 7456–7460 (2010).
10. Pollnau, M., Gamelin, D. R., Lüthi, S. R., Güdel, H. U. & Hehlen, M. P. Power Dependence of Upconversion Luminescence in Lanthanide and Transition-metal-ion Systems. *Phys. Rev. B* **61**, 3337–3346 (2000).
11. Meijer, M. S. *et al.* Absolute Upconversion Quantum Yields of Blue-emitting $\text{LiYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ Upconverting Nanoparticles. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 22556–22562 (2018).
12. Jalani, G. *et al.* Photocleavable Hydrogel-Coated Upconverting Nanoparticles: A Multifunctional Theranostic Platform for NIR Imaging and On-Demand Macromolecular Delivery. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 1078–1083 (2016).
13. Ding, H. L. *et al.* $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ Core/Shell Nanoparticles: The Silica Coating Regulations with a Single Core for Different Core Sizes and Shell Thicknesses. *Chem. Mater.* **24**, 4572–4580 (2012).

14. Pham, X.-H. *et al.* Silica-Coated Magnetic Iron Oxide Nanoparticles Grafted onto Graphene Oxide for Protein Isolation. *Nanomaterials* **10**, 117 (2020).
15. Wang, L. *et al.* Plasmon-Enhanced Blue Upconversion Luminescence by Indium Nanocrystals. *Adv. Funct. Mater.* **29**, 1901242 (2019).
16. Li, Z. *et al.* Fabrication of NaYF₄:Yb,Er Nanoprobes for Cell Imaging Directly by Using the Method of Hydrion Rivalry Aided by Ultrasonic. *Nanoscale Res. Lett.* **11**, 441 (2016).
17. Ren, J., Song, S., Lopez-Valdivieso, A., Shen, J. & Lu, S. Dispersion of Silica Fines in Water–Ethanol Suspensions. *J. Colloid Interface Sci.* **238**, 279–284 (2001).
18. Frankamp, B. L., Fischer, N. O., Hong, R., Srivastava, S. & Rotello, V. M. Surface Modification Using Cubic Silsesquioxane Ligands. Facile Synthesis of Water-Soluble Metal Oxide Nanoparticles. *Chem. Mater.* **18**, 956–959 (2006).

Chapitre 4.

**Optimisation de l'enrobage de ZnO
sur nanoparticules de silice modèles**

Table des matières

Introduction.....	189
4.1. Synthèse de nanoparticules de silice modèles.....	191
4.1.1. Temps de réaction	192
4.1.2. Augmentation du volume de synthèse	195
4.1.3. Bilan intermédiaire.....	198
4.2. Préparation de nanoparticules et de nanobâtonnets de ZnO	199
4.2.1. Morphologie des nanoparticules et des nanobâtonnets de ZnO.....	199
4.2.2. Propriétés optiques	207
4.2.3. Propriétés électroniques	210
4.2.4. Propriétés photocatalytiques	214
4.2.5. Bilan intermédiaire.....	217
4.3. Hétérocoagulation des nanobâtonnets de ZnO sur les nanoparticules de silice modèles.....	219
4.3.1. Optimisation des conditions de l'hétérocoagulation	219
4.3.1.a. Choix du milieu	220
4.3.1.b. Variation du rapport en masse r.....	226
4.3.1.c. Temps de réaction.....	228
4.3.1.d. Adsorption de nanobâtonnets de différents rapports d'aspect.....	229
4.3.2. Propriétés optiques des hétéroagrégats obtenus	234
4.3.3. Propriétés électroniques	235
4.3.4. Propriétés photocatalytiques	238
4.3.5. Bilan intermédiaire.....	240

4.4. Formation de l'enrobage de ZnO par voie hydrothermale assistée par micro-ondes	241
4.4.1. Optimisation des conditions de synthèse	242
4.4.1.a. Rôle des germes sur la surface de silice	243
4.4.1.b. Variation de la concentration en précurseurs.....	246
4.4.1.c. Remplacement du PVP par du citrate de sodium	252
4.4.1.d. Influence du pH de la solution de croissance	258
4.4.1.e. Temps de réaction.....	265
4.4.2. Propriétés optiques	266
4.4.3. Propriétés électroniques	268
4.4.4. Propriétés photocatalytiques	272
4.5. Discussion.....	275
Conclusion et perspectives	278
Références.....	280

Introduction

Dans la formation des nanocomposites UCNP@SiO₂@ZnO désirés, le dépôt d'une couche de ZnO sur les UCNP@SiO₂ précédemment préparées nécessite une optimisation des diverses méthodes de synthèse. Cette optimisation est consommatrice en nanoparticules à enrober alors que les masses récupérées par synthèse de UCNPs (~ 400 mg) et de UCNP@SiO₂-4 (~ 45 mg) sont limitées. Par ailleurs, la synthèse des UCNPs ainsi que l'enrobage de silice des UCNPs par microémulsion en phase inverse sont longs, coûteux en réactifs chimiques, etc. C'est pourquoi, des nanoparticules de silice (SiO₂ NPs) modèles ont été utilisées afin d'éviter un gâchis conséquent en produits et en temps. Cependant, pour la transposition ultérieure des protocoles optimisés sur des nanoparticules de silice à des particules UCNP@SiO₂, il est nécessaire que les deux types de particules aient des caractéristiques similaires en termes de chimie de surface et de surface spécifique.

Pour cette étude, deux méthodes d'enrobage de ZnO ont été optimisées : l'hétérocoagulation et la voie hydrothermale assistée par micro-ondes. La première est intéressante parce que simple à mettre en œuvre et à monter en échelle et que les composites se forment rapidement dans des conditions ambiantes de température. Cependant, elle requiert la préparation préalable de nanoparticules de ZnO avant celle des nanocomposites.

La deuxième méthode permet également de produire des composites relativement rapidement, à travers cette fois-ci la croissance *in situ* de ZnO qui peut être contrôlée par divers paramètres : le pH initial du mélange réactionnel, la nature des agents de surface introduits, etc. La modulation de ces paramètres conduit à la formation de morphologies variées, modifiant les propriétés des composites obtenus.

Ce chapitre porte, dans un premier temps, sur la synthèse de SiO₂ NPs modèles par microémulsion en phase inverse, la même méthode utilisée que pour l'obtention des UCNP@SiO₂. Le but est d'avoir la même chimie de surface pour les SiO₂ NPs que pour les UCNP@SiO₂ et de rendre ainsi plus aisée la transposition de l'enrobage de ZnO sur SiO₂ NPs aux UCNP@SiO₂.

La deuxième partie de ce chapitre traitera de la préparation des nanobâtonnets de ZnO (ZnO NBs) ayant différents rapports d'aspect (ratio longueur/largeur). Le rapport d'aspect des ZnO NBs est décrit dans la littérature comme un facteur clé dans leurs propriétés photocatalytiques. L'objectif est donc de moduler les propriétés des $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ obtenus de cette manière. Ces nanobâtonnets seront ensuite utilisés pour enrober de ZnO les SiO_2 NPs par hétérocoagulation, ce qui fera l'objet de la troisième partie de ce chapitre.

Enfin, dans la dernière partie, la préparation de nanocomposites $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ par synthèse hydrothermale assistée par micro-ondes sera étudiée. Par rapport aux différentes voies de synthèse du ZnO, cette voie hydrothermale permet la formation contrôlée d'une multitude de morphologies. L'objectif sera donc de préparer, par cette méthode des enrobages de ZnO de morphologies variées en étudiant l'influence de plusieurs paramètres tels que la concentration en précurseurs, le pH initial du mélange réactionnel, la nature de l'agent capant employé, etc. sur la structure des nanocomposites (et en particulier sur la structure des nanoparticules de ZnO) et sur la teneur en ZnO de ces nanocomposites.

Les deux types de nanocomposites, ainsi que les nanoparticules de ZnO seront caractérisés en détails : ainsi, une attention sera portée à l'étude de la morphologie, des propriétés optiques, électroniques et photocatalytiques de ces matériaux afin d'établir les paramètres importants dans la préparation de photocatalyseurs efficaces.

Partie 1

Synthèse de nanoparticules de silice modèles

Les SiO₂ NPs décrites dans cette partie ont été formées par microémulsion en phase inverse, comme pour l'obtention de UCNP@SiO₂. La Figure 4.1 illustre le protocole détaillé dans la sous-partie 2.2.3.a page 117.

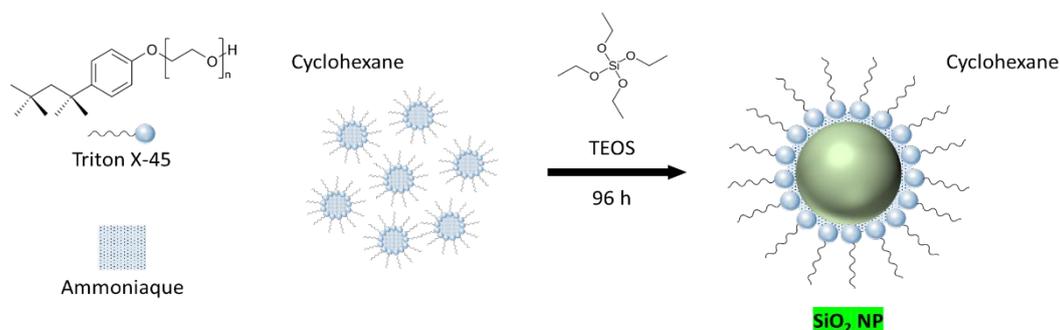


Figure 4.1. Illustration de la synthèse de SiO₂ NPs par microémulsion en phase inverse.

Arriagada et al. ont montré que, en variant les rapports R et h (Éq. 4.1 et Éq. 4.2), différentes tailles de nanoparticules sphériques peuvent être obtenues.^{1,2}

$$R = \frac{[H_2O]}{[Triton\ X-45]} \quad \text{Éq. 4.1}$$

$$h = \frac{[H_2O]}{[TEOS]} \quad \text{Éq. 4.2}$$

D'après la Figure 4.2, la variation du rapport R conduit à une évolution plus importante de la taille finale des nanoparticules de SiO₂ qu'en changeant le rapport h. Il est donc préférable de se concentrer sur la variation du rapport R, pour obtenir des nanoparticules de SiO₂ de taille désirée. La taille souhaitée pour ces particules est celles des UCNPs@SiO₂ décrites dans le chapitre précédent c'est-à-dire entre aux alentours de 70-80 nm (dimensions des UCNP@SiO₂ : ~ 100 nm de longueur et ~ 70 nm de largeur), pour une transposition simple des méthodes de croissance de ZnO sur SiO₂ NPs aux UCNP@SiO₂.

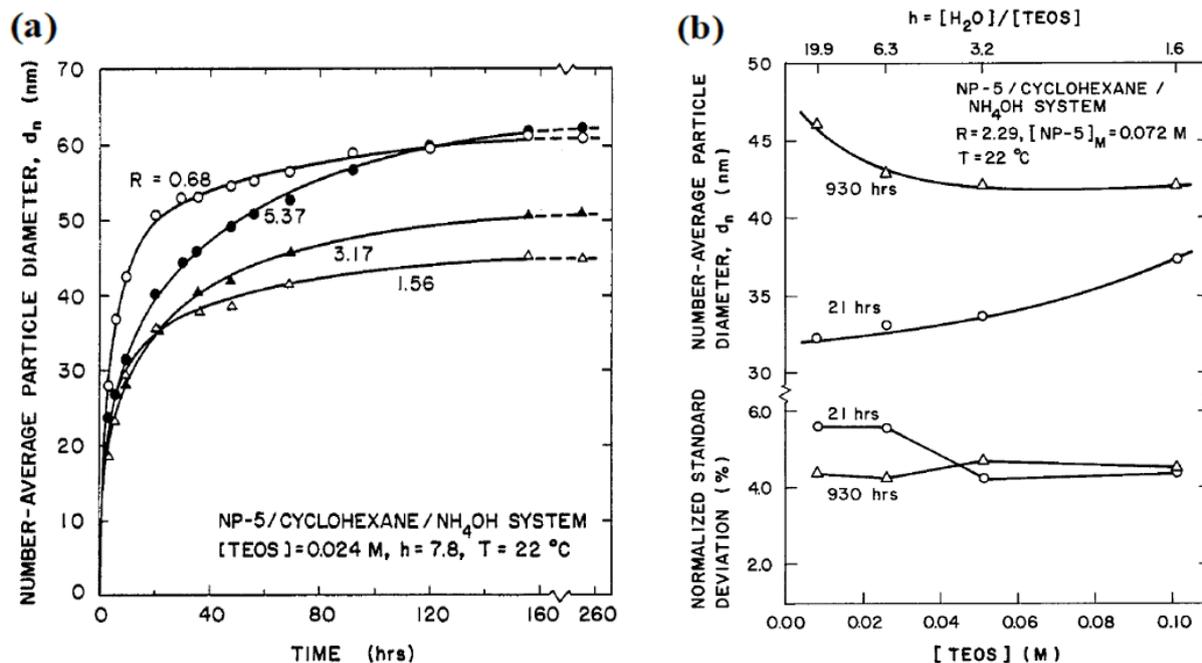


Figure 4.2. (a) Effet du rapport h sur la taille et la distribution en taille de SiO_2 NPs ; (b) cinétique de croissance et taille des SiO_2 NPs en fonction du rapport R , avec $h=7,8$ et $[\text{TEOS}]=0,024 \text{ M}$.^{1,2}

Cependant, les courbes représentées sur la Figure 4.2a indiquent que deux rapports R (0,68 et 5,37, le rapport h étant de 7,8) peuvent être choisis pour synthétiser des nanoparticules de SiO_2 de grande taille, mais que la taille maximale atteignable semble être d'environ 60 nm de diamètre. De plus, ces courbes montrent que la cinétique de formation des nanoparticules est plus lente à $R = 5,37$ qu'à $R = 0,68$ (atteinte d'un plateau après environ 160 h de réaction à $R = 5,37$ contre environ 100 h à $R = 0,68$). Dans le but de réduire les temps de synthèse, les rapports suivants ont donc été choisis : $R = 0,68$ et $h = 7,8$.

4.1.1. Temps de réaction

La cinétique de la réaction a été suivie par DLS et par MET à des intervalles de temps réguliers.

Les distributions en diamètre solvodynamique D_s ainsi que les valeurs moyennes de D_s après différents temps de réaction sont reportées sur la Figure 4.3 et dans le Tableau 4.1. Nous observons que la variation du diamètre solvodynamique des nanoparticules est très faible entre 24 h et 96 h de réaction.

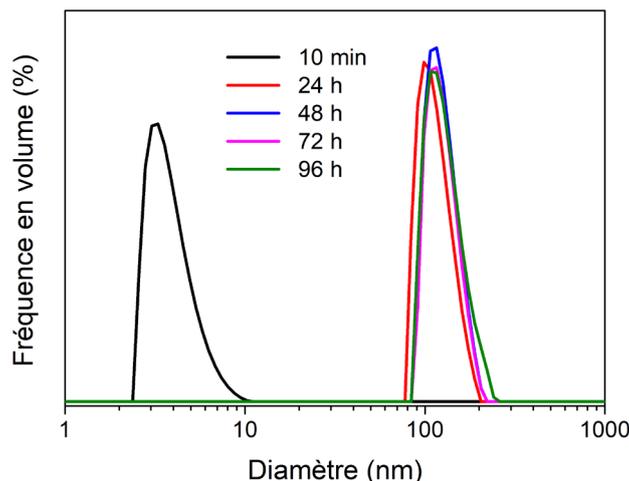


Figure 4.3. Suivi de la croissance des SiO₂ NPs dans la microémulsion en phase inverse par DLS.

Tableau 4.1. Épaisseur de silice des UCNP@SiO₂ obtenues par microémulsion en phase inverse à travers la variation du volume de TEOS ajouté.

Temps de réaction	10 min	24 h	48 h	72 h	96 h
D _s par DLS (nm)	3	99	116	107	116
Diamètre par MET (nm)	/	71 ± 8	75 ± 7	78 ± 6	79 ± 7

Les clichés MET des échantillons de nanoparticules de silice obtenus après les mêmes temps de réaction sont reportés sur la Figure 4.4, ainsi que les distributions en diamètres obtenues à partir de l'analyse de ces clichés (les valeurs moyennes des diamètres sont reportées dans le Tableau 4.1). L'analyse des clichés MET confirme les résultats de la DLS puisqu'elle indique une croissance très modérée de la taille des particules entre 24 h et 72 h et plus de modification au-delà de 72 h. À noter que les images MET ainsi que la distribution en taille des SiO₂ NPs montrent que les nanoparticules formées sont sphériques comme attendu et relativement homogènes en taille. Par ailleurs, la largeur de la distribution en taille n'est pas impactée par la durée de la synthèse. 72 h de réaction sont donc suffisantes pour compléter la réaction. Cependant, par précaution, les préparations ultérieures seront conduites sur 96 h.

La reproductibilité de la synthèse des nanoparticules de SiO₂ par microémulsion en phase inverse a été vérifiée. Le Tableau 4.2 regroupe les informations en taille issues des différentes reproductions. La synthèse est donc reproductible avec une faible variation en taille des SiO₂ NPs d'une synthèse à une autre.

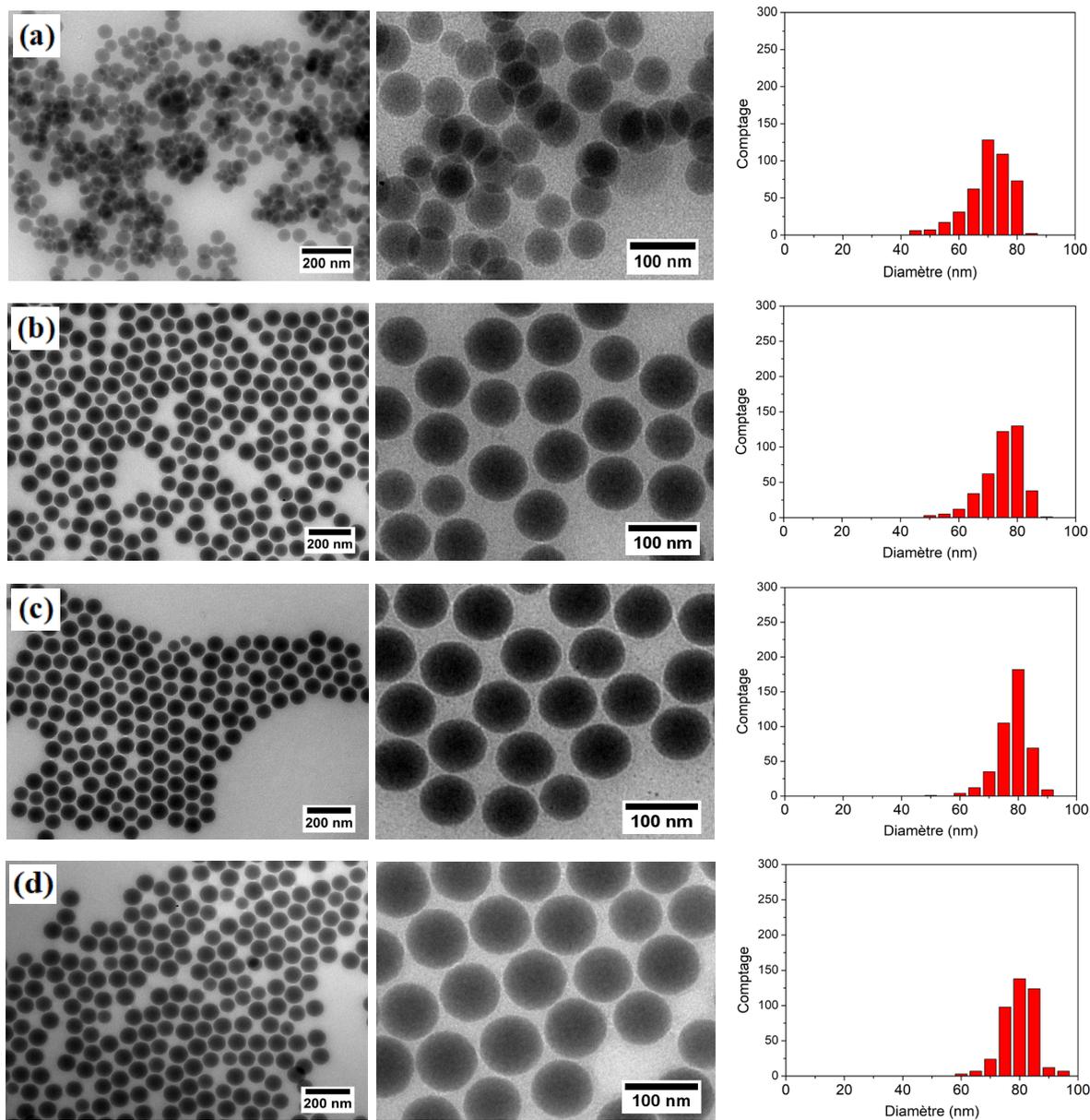


Figure 4.4. Images MET et distributions en taille des SiO₂ NPs après différents temps de réaction : (a) 24 h, (b) 48 h, (c) 72 h et (d) 96 h.

Tableau 4.2. Taille des SiO₂ NPs issues de trois reproductions.

Reproduction	1	2	3
D _s par DLS (nm)	126	116	116
Diamètre par MET (nm)	78 ± 7	80 ± 6	77 ± 5

Les images de MET de la reproduction 3 sont montrées dans la Figure 4.5.

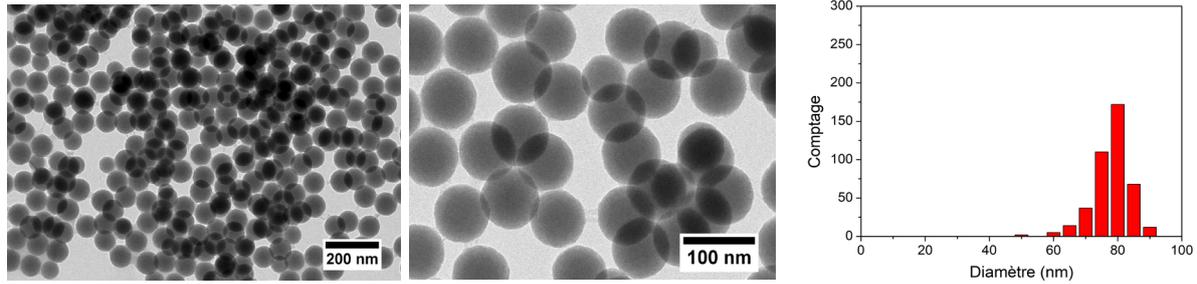


Figure 4.5. Images MET et distributions en taille de SiO_2 NPs issus de la reproduction 3.

Par ailleurs, les solutions éthanoliques de SiO_2 NPs sont stables comme le montre la Figure 4.6, stabilité confirmée par la forte valeur négative de potentiel zêta ζ (autour de -50 mV).

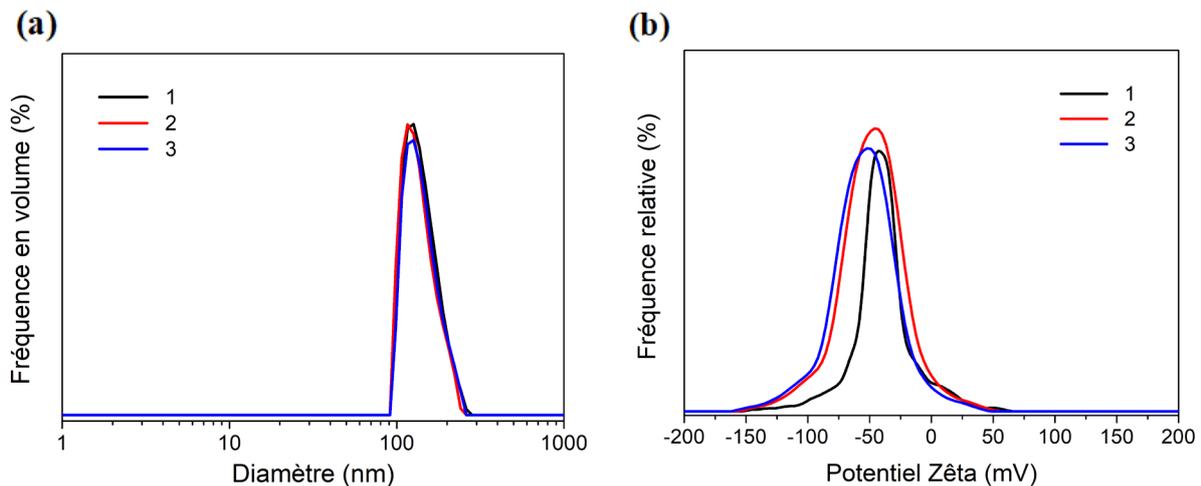


Figure 4.6. Mesures (a) de DLS et (b) de potentiel zêta des trois reproductions. Nanoparticules dispersées dans l'éthanol à une concentration de 0,1 mg/mL.

4.1.2. Augmentation du volume de synthèse

Le dernier point concernant la synthèse de SiO_2 NPs est la quantité produite à chaque synthèse. Jusqu'ici le volume de synthèse est de 50 mL et résulte en moyenne à ~ 70 mg de nanoparticules. Or, pour les divers tests d'enrobage de SiO_2 NPs par du ZnO, en particulier à travers la voie hydrothermale assistée par micro-ondes (Partie 4.4 de ce chapitre), une quantité de plusieurs dizaines de mg de SiO_2 NPs est nécessaire pour chaque synthèse.

La synthèse a alors été réalisée avec une augmentation par six du volume de tous les réactifs ($V = 300$ mL). La Figure 4.7 montre des images de MET des SiO_2 NPs réalisées avec un volume de microémulsion en phase inverse 300 mL, ainsi que la distribution en taille issue

de l'analyse de ces clichés. Ces clichés indiquent que les nanoparticules sont homogènes, monodisperses et similaires à celles obtenues pour le volume de 50 ml. La Figure 4.8 et le Tableau 4.3 comparent les diamètres solvodynamiques des échantillons issus de la synthèse classique et de celle réalisée en multipliant les volumes par 6. Les diamètres issus de l'analyse des clichés MET sont également reportés dans le Tableau 4.3. Une diminution d'environ 10 nm des diamètres (diamètre solvodynamique et diamètre MET) est observée entre les nanoparticules de silice issues des synthèses sur 50 mL et 300 mL. Ainsi, l'augmentation en échelle de la synthèse ne permet pas de produire des particules ayant exactement la même taille.

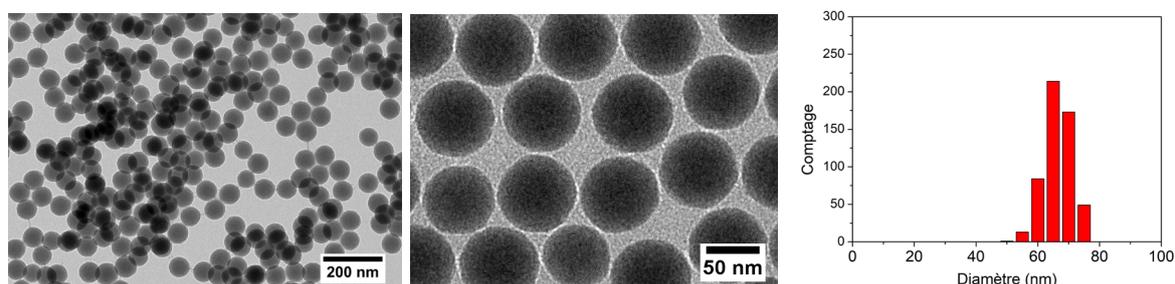


Figure 4.7. Images MET et distributions en taille des SiO₂ NPs obtenues par un volume de microémulsion en phase inverse de 300 mL.

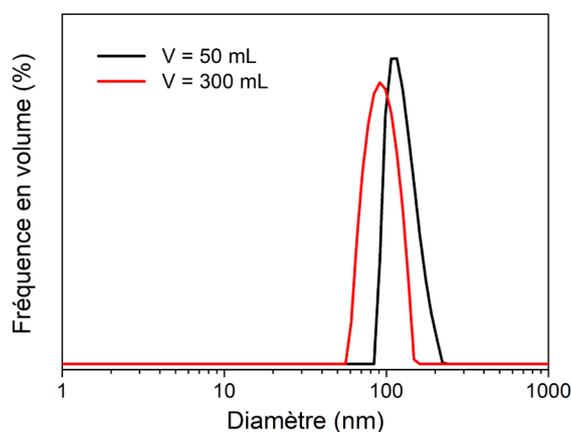


Figure 4.8. Mesure de DLS dans l'éthanol des SiO₂ NPs formées dans un volume de microémulsion en phase inverse de 50 mL ou de 300 mL. Solutions de nanoparticules à une concentration de 0,1 mg/mL.

Tableau 4.3. Comparaison des tailles de SiO₂ NPs obtenues par microémulsion en phase inverse de 50 mL et de 300 mL.

Volume	50 mL	300 mL
D_s par DLS (nm)	107	91
Diamètre par MET (nm)	79 ± 6	67 ± 4

Des reproductions ont ensuite été conduites. La Figure 4.9 présente des images de MET de la troisième reproduction de la synthèse de SiO₂ NPs, par microémulsion en phase inverse avec un volume de 300 mL. Les distributions en diamètre solvodynamique des trois synthèses sont reportées sur la Figure 4.10. Le Tableau 4.4 regroupe les diamètres déterminés par MET et DLS des différentes reproductions. Ces résultats indiquent que, pour toutes les reproductions, les particules sont bien homogènes en taille, forment des suspensions colloïdales stables dans l'éthanol et que le diamètre des nanoparticules et leur diamètre solvodynamique varient assez peu (4 nm pour le diamètre MET et 8 nm pour le diamètre solvodynamique) d'une synthèse à l'autre.

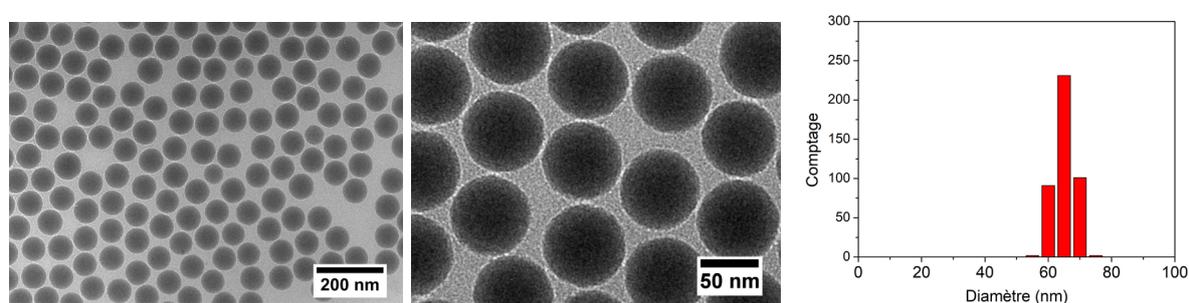


Figure 4.9. Images MET et distributions en taille de la reproduction 3 des SiO₂ NPs synthétisées avec un volume de microémulsion en phase inverse de 300 mL.

Tableau 4.4. Taille des SiO₂ NPs issues de trois reproductions, avec un volume de microémulsion en phase inverse de 300 mL.

Reproduction	1	2	3
D _s par DLS (nm)	99	107	107
Diamètre par MET (nm)	67 ± 3	65 ± 4	69 ± 4

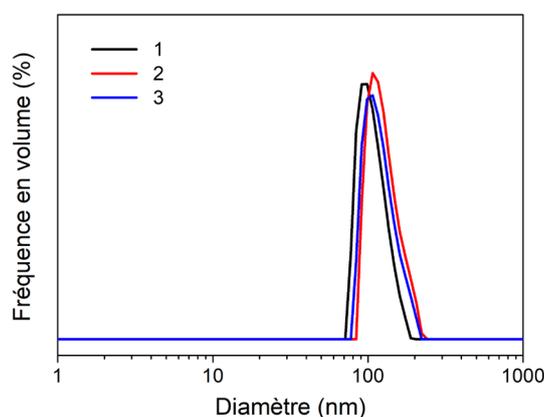


Figure 4.10. Mesures de DLS des trois reproductions dispersées dans l'éthanol à une concentration de 0,1 mg/mL.

4.1.3. Bilan intermédiaire

La synthèse de SiO₂ NPs par microémulsion en phase inverse, avec $R = 0,70$ et $h = 7,86$, conduit à la formation de nanoparticules sphériques monodisperses. Dans un volume de microémulsion en phase inverse de 50 mL, le diamètre moyen des nanoparticules est de 79 nm. L'augmentation du volume de synthèse de SiO₂ NPs conduit à la formation de nanoparticules, toujours monodisperses mais plus petites (~ 65 nm). De plus, les synthèses à 50 et 300 mL sont toutes les deux bien reproductibles. La surface théorique des SiO₂ NPs sphériques a été calculée à partir de l'Éq. 4.3, où ρ est la masse volumique de la silice considérée à 2,2 g/cm³ et d est le diamètre des nanoparticules en nm.

$$\text{Surface théorique (m}^2 \cdot \text{g}^{-1}) = \frac{6000}{\rho \cdot d} \quad \text{Éq. 4.3}$$

Tableau 4.5. Surface théorique des SiO₂ NPs selon la variation de taille.

Diamètre (nm)	67	79
Surface théorique (m²/g)	41	35

Depuis le Tableau 4.5, pour des diamètres de 79 nm à 67 nm, les surfaces spécifiques théoriques des SiO₂ NPs sont, respectivement de 35 et 41 m²/g. Ces deux valeurs de surface spécifiques ne sont que légèrement supérieures à celle des UCNP@SiO₂ (qui sont de l'ordre de 30 m²/g). L'optimisation de l'enrobage d'oxyde de zinc pourra donc être réalisée sur les SiO₂ NPs obtenues par la synthèse dans une microémulsion de 300 mL. Si nécessaire, un léger ajustement dans les quantités en réactifs sera réalisé pour transposer les enrobages d'oxyde de zinc sur SiO₂ NPs aux UCNP@SiO₂.

Partie 2

Préparation de nanoparticules et de nanobâtonnets de ZnO

La formation d'une couche d'oxyde de zinc à la surface des SiO₂ NPs peut être réalisée selon diverses méthodes. La première utilisée et qui sera étudiée dans la partie 4.3, consiste à adsorber des nanoparticules d'oxyde de zinc préformées à la surface des SiO₂ NPs. Pour cela, il est nécessaire de synthétiser dans un premier temps les nanoparticules de ZnO.

4.2.1. Morphologie des nanoparticules et des nanobâtonnets de ZnO

La synthèse de nanoparticules et de nanobâtonnets d'oxyde de zinc (respectivement annotés ZnO NPs et ZnO NBs) a été réalisée en partant des travaux publiés par Seow et al.³ Cette méthode initialement publiée par Pacholski et al.⁴ a été choisie car elle ne nécessite pas de conditions hydrothermales, ni de préparation du mélange réactionnel sous environnement contrôlé (utilisation de boîte à gants, etc.). Par ailleurs, la méthode de synthèse publiée par Seow et al. permet d'obtenir des ZnO NPs, ou des ZnO NBs de différents rapports d'aspect en ajustant le pourcentage de solvant évaporé au cours de la synthèse et avec un bon rendement de synthèse (autour de 72%).

Les protocoles de synthèse sont décrits en détails dans la sous-partie 2.2.3.b page 117. Concernant les conditions de synthèse, il faut noter que les quantités initiales en réactifs sont différentes pour obtenir des ZnO NPs ou des ZnO NBs (Tableau 4.6).

Les ZnO NBs sont nommés en fonction de leur rapport d'aspect : les ZnO NBs ayant un rapport d'aspect RA de 2, 3,5 puis 4,3 et 7,3 seront respectivement appelés ZnO NB-2, ZnO NB-3,5, ZnO NB-4,3 et ZnO NB-7,3.

Tableau 4.6. Conditions de synthèse des ZnO NPs et ZnO NBs.

	m(Zn(CH₃COO)₂·2H₂O) (g)	m(KOH) (g)	Pourcentage de MeOH restant (%)
NPs	1,47	0,74	100
NB-2	1,47	0,64	20
NB-3,5	1,47	0,64	15
NB-4,3	1,47	0,64	10
NB-7,3	2,94	1,28	5

Les images de MET d'une série de synthèses (série 1 du Tableau 4.7) sont montrées dans la Figure 4.11. La variation des conditions de synthèse et plus particulièrement du pourcentage de méthanol évaporé, permet d'obtenir, soit des nanoparticules sphériques soit des nanobâtonnets de différents rapports d'aspect, en accord avec les travaux de Seow et al.³

Les tailles de nanoparticules mesurées sur trois séries de synthèse sont indiquées dans le Tableau 4.7. En s'intéressant distinctivement aux trois séries, il est remarqué que les ZnO NPs ont un diamètre de 4 nm. Puis, une évaporation de MeOH à hauteur de 80%, 85%, 90% et "95%" (pour ce dernier échantillon le protocole de synthèse est un peu différent mais peut être assimilé à une évaporation du solvant à 95%) avant l'étape de mûrissement mène à la production de ZnO NBs dont la longueur est proche de 15 nm, 30 nm, 45 nm et 80 nm respectivement (annotés dans le même ordre NB-2, NB-3,5, NB-4,3 et NB-7,3).

Tableau 4.7. Taille des nanoparticules de trois séries de ZnO synthétisé.

	Série 1			Série 2			Série 3		
	L (nm)	l (nm)	RA	L (nm)	l (nm)	RA	L (nm)	l (nm)	RA
NPs	/	4 ± 1	/	/	4 ± 1	/	/	5 ± 1	/
NB-2	15 ± 4	7 ± 1	2	12 ± 4	6 ± 1	2,5	18 ± 5	7 ± 1	2,6
NB-3,5	28 ± 6	10 ± 2	3,5	30 ± 7	8 ± 1	3,8	34 ± 7	9 ± 2	3,7
NB-4,3	47 ± 8	11 ± 2	4,3	42 ± 12	10 ± 2	4,2	46 ± 8	11 ± 2	4,2
NB-7,3	80 ± 23	11 ± 2	7,3	76 ± 22	10 ± 2	7,6	83 ± 21	11 ± 2	7,6

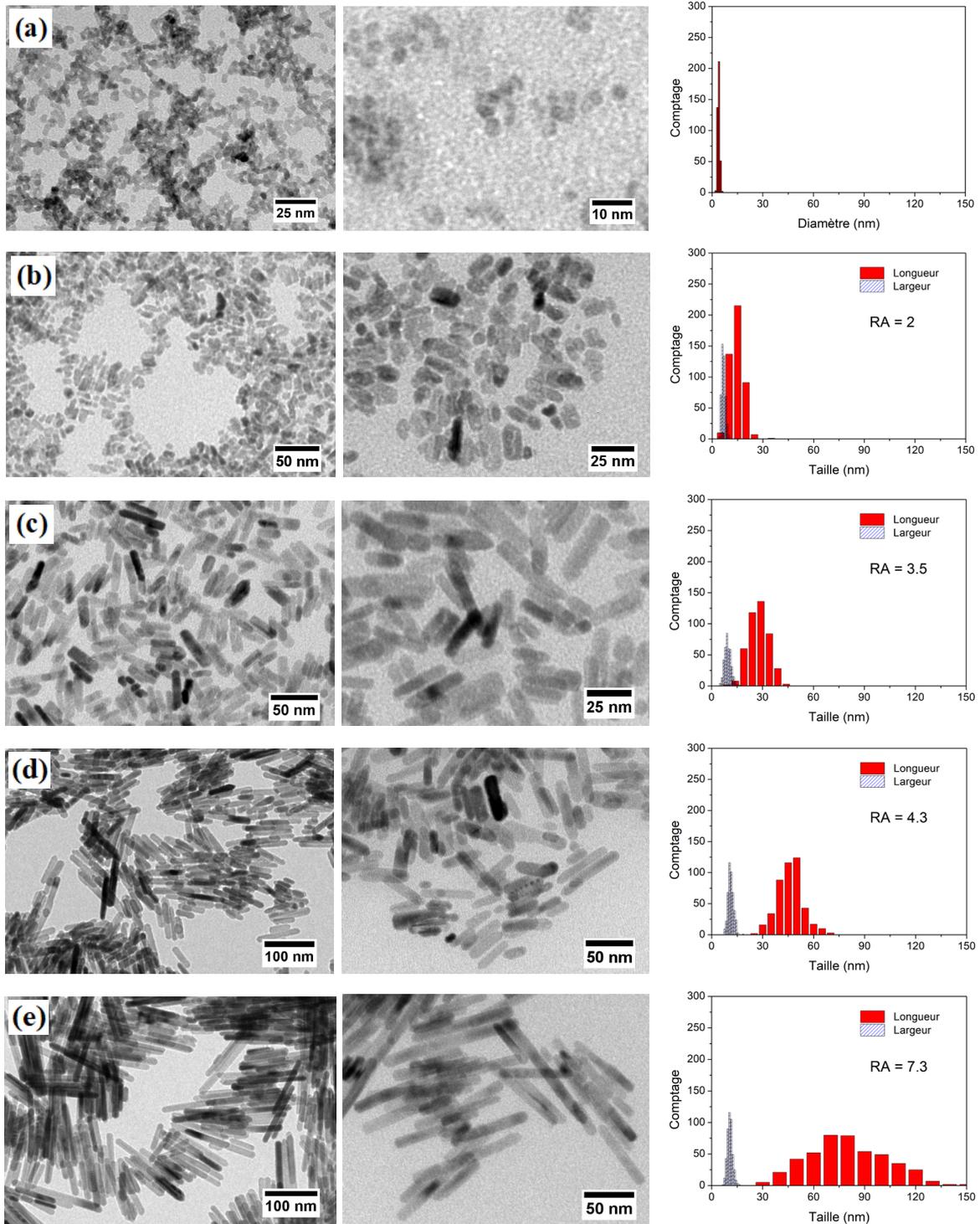


Figure 4.11. Images MET et distributions en taille des nanoparticules de ZnO (série 1) (a) ZnO NPs, (b) ZnO NB-2, (c) ZnO NB-3,5, (d) ZnO NB-4,3 et (e) ZnO NB-7,3.

D'après l'analyse des images de MET pour la première série de synthèses, la distribution en longueur des nanobâtonnets est relativement importante alors que la distribution en largeur reste étroite. Cela est dû à la formation des ZnO NBs par attachement orienté (c'est-à-dire par collage de nanoparticules sphériques entre elles selon un axe cristallographique bien défini) de

ZnO NPs, lors de l'étape d'évaporation du méthanol ainsi que lors de l'étape de mûrissement dans le volume réduit de méthanol. Des ZnO NPs aux ZnO NB-7,3, les indices de polydispersité sur leur longueur sont compris entre 17% et 29%.

Les largeurs de ZnO NBs changent faiblement entre reproductions, alors que la variation des longueurs est un peu plus prononcée mais reste modérée. La variabilité entre séries pour ce paramètre s'explique par de faibles différences expérimentales lors de la réalisation de cette synthèse multi-étapes (il est, en effet, difficile de contrôler exactement le volume de méthanol évaporé et la durée nécessaire pour atteindre un degré donné d'évaporation varie sensiblement d'une synthèse à une autre).

En regardant la Figure 4.12, la longueur des ZnO NBs croît avec la diminution du volume de MeOH après étape d'évaporation, de même pour le rapport d'aspect. La largeur des ZnO NBs quant à elle n'augmente que faiblement quand le volume de solvant évaporé augmente et semble tendre vers une valeur de 11 nm.

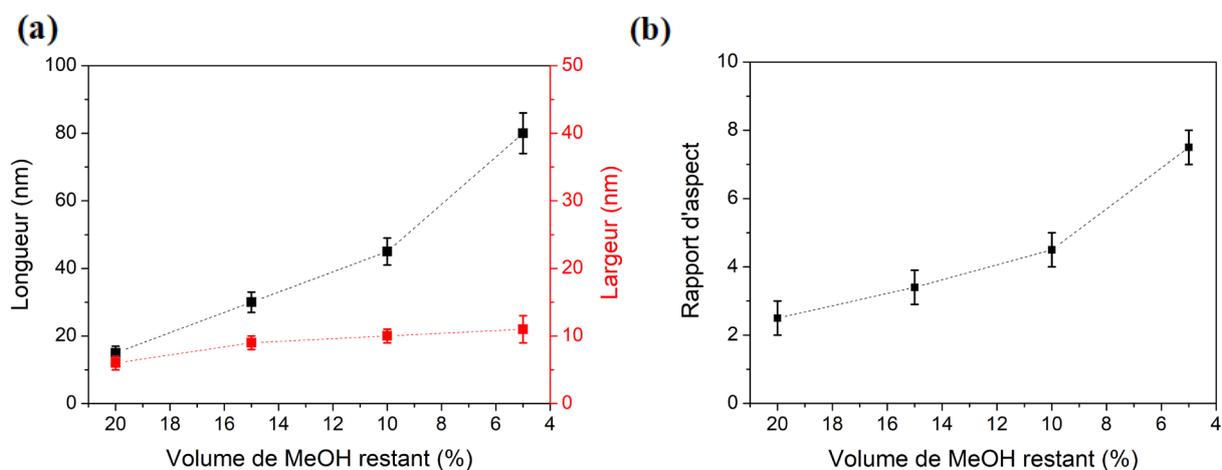


Figure 4.12. (a) Évolution de la longueur et de la largeur des ZnO NBs et (b) du rapport d'aspect, en fonction du volume restant de méthanol après étape d'évaporation. Barres d'erreur déterminées à partir des 3 séries de synthèse. Note : le point à 5% (échantillon ZnO NB-7,3) correspond à un protocole expérimental un peu différent des trois autres.

Ensuite, les ZnO NPs et ZnO NBs ont été caractérisés par DRX (ceux des échantillons de la série 2 sont reportés sur la Figure 4.13). L'ensemble des échantillons synthétisés adopte la structure cristalline hexagonale wurtzite (correspondant à la fiche ICDD 36-1451), c'est-à-dire la forme thermodynamiquement stable du ZnO.

Les ZnO NPs ont un pic à $6,8^\circ$ qui ne correspond pas à la phase wurtzite.

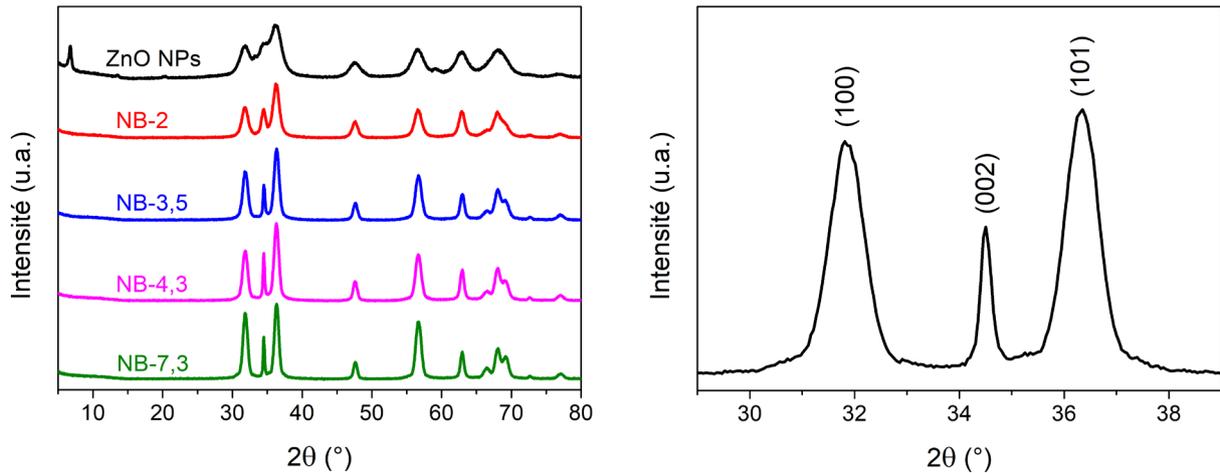


Figure 4.13. Diffractogrammes des ZnO NPs et ZnO NBs de la série 2 (à gauche) et zoom sur les pics entre 29° et 39° des ZnO NB-7,3 (à droite).

Ce pic a été associé à la présence d'une autre phase $Zn_5(OH)_8(CH_3COO)_2$ (fiche ICDD 56-0569). Comme cette phase est détectée uniquement sur le diffractogramme des ZnO NPs et que les ZnO NBs sont obtenus pour des temps de synthèse plus long (étapes supplémentaires d'évaporation de méthanol et de mûrissement), l'hypothèse que la phase $Zn_5(OH)_8(CH_3COO)_2$ est formée de manière intermédiaire et évolue vers la phase wurtzite pour des temps de synthèse plus longs est faite.

Sur cette série de diffractogrammes, il est également observé que plus les ZnO NBs sont anisotropes, plus la largeur à mi-hauteur du pic à 34,5° est petite, comparée à celles des deux pics adjacents à 31,8° et 36,4°. Les pics à 31,8°, 34,5° et 36,4° correspondent respectivement aux plans d'orientations (100), (002) et (101) (Figure 4.13-droite). L'affinement d'un pic comparé aux autres indique que la croissance du cristal est orientée selon l'axe associé à ce pic. Puisque le pic qui s'affine est associé au plan (002), les cristaux de ZnO s'allongent donc selon l'axe-c équivalente à la direction [001] (Figure 4.14).



Figure 4.14. Illustration de l'axe de croissance des ZnO NBs ainsi que des faces cristallines exposées.

Les ZnO NBs présentent diverses faces cristallines exposées, notamment {001} (face polaire) aux extrémités et {100} (face apolaire) au niveau de la surface latérale des

nanobâtonnets. La croissance des ZnO en nanobâtonnets favorise donc la présence des faces apolaires {100}, ce qui présente un intérêt pour des applications en photocatalyse parce que ces faces possèdent une meilleure résistance à la photocorrosion, ce qui permet une recyclabilité améliorée du ZnO.^{5,6}

Iglesias-Juez et al. ont indiqué que le rapport en intensité (100)/(002) permet d'établir qualitativement un ratio concernant la proportion de faces polaires par rapport à celle apolaires.⁷ Pour les différents ZnO NPs et ZnO NBs synthétisés, le rapport en intensité (100)/(002) a été évalué (Figure 4.15).

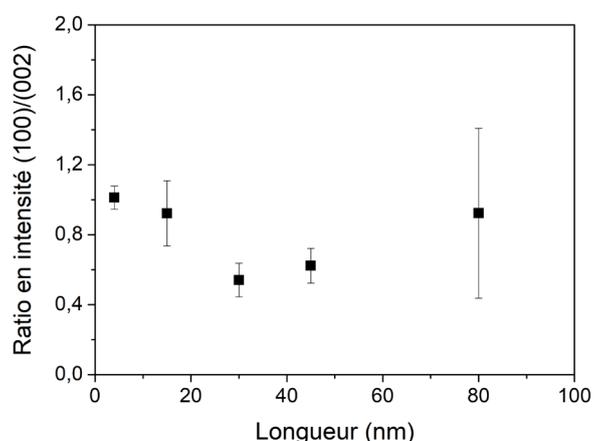


Figure 4.15. Évolution des ratios en intensité (100)/(002) des ZnO NPs et ZnO NBs en fonction de la longueur moyenne (MET) des cristallites.

La variation entre reproductions des ratios en intensité (100)/(002) est très importante pour ZnO NB-7,3. Cela est certainement dû à la très grande polydispersité de l'échantillon, comme observé par MET. Ce point est donc exclu de l'analyse. Ensuite, avec l'accroissement du rapport d'aspect des nanobâtonnets, le ratio en intensité (100)/(002) est plus faible pour ZnO NB-3,5 et NB-4,3 que dans le cas de ZnO NB-2 et de ZnO NPs. Il en est donc conclu que ZnO NB-3,5 et NB-4,3 ont plus de faces apolaires exposées que ZnO NB-2 et ZnO NPs.

La Figure 4.16 montre l'évolution des tailles de cristallites (moyennée sur les trois séries de synthèse) déterminées en appliquant l'équation de Scherrer pour les trois orientations (100), (002) et (101) en fonction du taux d'évaporation (à gauche) et de la longueur moyenne sur les trois séries de synthèse des particules évaluée à partir des clichés de MET (à droite). Comme attendu pour des particules isotropes, la taille des cristallites des ZnO NPs est similaire selon les trois orientations. Par contre, pour les ZnO NBs, une croissance préférentielle selon l'orientation (002) est constatée qui va en s'intensifiant quand le volume de solvant résiduel

diminue (Figure 4.16-gauche). Cela est cohérent avec l'hypothèse de la formation des NBs par attachement orienté de NPs selon l'axe-c. La légère augmentation de la taille des cristallites selon les orientations (100) et (101) avec le taux d'évaporation est cohérente avec la variation du diamètre des ZnO NBs observée par MET. Rappelons que pour la formation des ZnO NB-2 à ZnO NB-4,5, dont la longueur augmente de 15 nm à 45 nm, seul le taux d'évaporation de MeOH est varié, de 80% à 90%. La Figure 4.16-droite met également en évidence que les longueurs estimées à partir de l'analyse des clichés de MET (abscisse) et de la largeur à mi-hauteur de la raie (002) (ordonnée) varient de manière cohérente mais que la valeur issue de la MET est toujours supérieure à celle estimée à partir du diffractogramme. Cela pourrait venir du fait que la présence ou non de microdéformations n'a pas été vérifiée. Ces microdéformations contribuent en effet également à un élargissement des pics et peuvent donc conduire à une sous-estimation de la taille des cristallites évaluée par la relation de Scherrer.

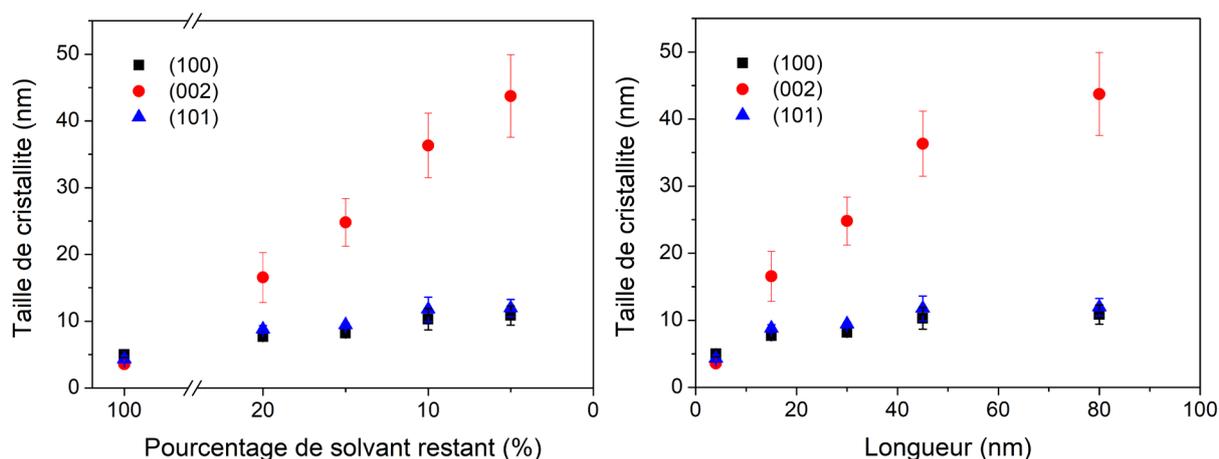


Figure 4.16. Variation des tailles de cristallites des ZnO NPs aux ZnO NBs selon le pourcentage de solvant restant (à gauche) ou selon la longueur mesurée par MET. Barres d'erreur estimées à partir des trois séries de synthèse.

Les ZnO NPs ainsi que les ZnO NBs sont conservés dans un mélange de solvants méthanol/chloroforme 4:1 (v/v). Des mesures de DLS ont été menées pour vérifier leur stabilité colloïdale dans ce milieu (Figure 4.17). Les diamètres hydrodynamiques des ZnO NPs et des ZnO NBs de la série 2 sont reportés au sein du Tableau 4.8. Le diamètre mesuré correspondant aux ZnO NPs est très supérieur au diamètre mesuré par MET (29 nm contre 4 nm). Les diamètres solvodynamiques sont généralement plus élevés que les diamètres déterminés par MET en raison de la présence d'une couche de solvation. Cependant, les diamètres MET et solvodynamiques sont dans le cas présent très éloignés. Il est donc probable que les ZnO NPs se trouvent sous la forme d'agglomérats de quelques nanoparticules dans le mélange MeOH/CHCl₃ 4:1 (v/v).

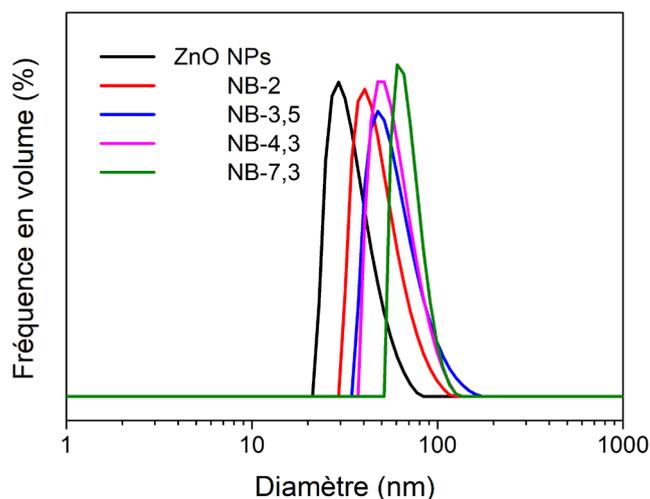


Figure 4.17. Mesures de DLS des ZnO NPs et des différents ZnO NBs dispersés dans MeOH/CHCl₃ 4:1 (v/v) à une concentration de 0,1 mg/mL.

Tableau 4.8. Diamètres solvodynamiques des ZnO NPs et ZnO NBs.

Échantillon de ZnO	NPs	NB-2	NB-3,5	NB-4,3	NB-7,3
Diamètre ou longueur par MET (nm)	4	12	30	42	76
D _s par DLS (nm)	29	41	48	52	61

Quant aux ZnO NBs, comme ils sont anisotropes, les diamètres solvodynamiques ne peuvent être interprétés simplement. Nous pouvons toutefois noter que le diamètre solvodynamique augmente avec la longueur des nanobâtonnets et que, pour les échantillons NB-3,5, NB-4,5 et NB-7,3, ces valeurs sont proches de la longueur des nanobâtonnets ce qui indique que les NBs ne sont probablement pas agglomérés pour ces trois échantillons.

Les mesures de potentiel zêta n'ont pas pu être réalisées sur ces échantillons de ZnO en raison du milieu MeOH/CHCl₃ 4:1 (v/v) utilisé pour les redisperser, qui n'est pas compatible avec le polymère (polycarbonate) dont sont composées les cuves de mesure de potentiel zêta. Dans la mesure où l'agent de surface est l'acétate, provenant de l'acétate de zinc, il est attendu que la charge de surface soit neutre ou bien légèrement positive en cas de défaut exposé des atomes de zinc à la surface. En revanche, la charge de surface des ZnO NPs ainsi que des ZnO NBs a pu être évaluée dans l'eau et dans l'éthanol (Figure 4.18).

Comme attendu, le potentiel zêta des nanoparticules de ZnO redispersées dans l'eau à pH 7,1 ou dans l'éthanol est positif, avec des valeurs moyennes de $+30 \pm 4$ mV dans l'eau à pH 7,1 (PCN à 9,0) et de $+20 \pm 3$ mV dans l'éthanol pour les différents échantillons. Nous n'observons pas d'effet significatif de la géométrie des nanoparticules sur les valeurs de potentiel zêta.

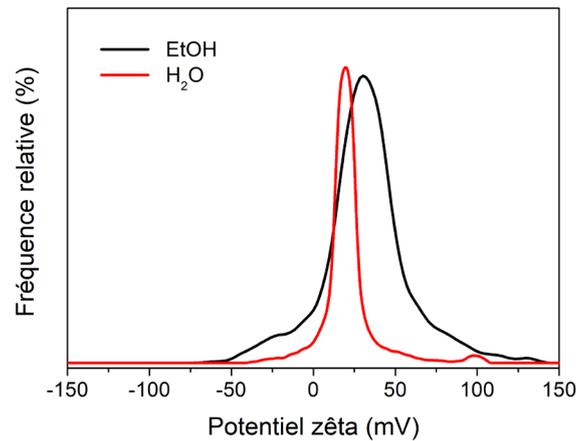


Figure 4.18. Mesures de potentiel zêta dans l'éthanol et dans l'eau à pH 7,1 de ZnO NB-2 de la série 1. Les solutions ont une concentration de 0,5 mg/mL.

4.2.2. Propriétés optiques

Le ZnO est un semi-conducteur et possède une bande interdite (band gap) dont la valeur théorique est de 3,3 eV. Le ZnO absorbe donc à une longueur d'onde inférieure à 375 nm et est transparent dans le visible. Les spectres UV-visible des solutions de ZnO NPs ainsi que des ZnO NBs ont été mesurés afin de vérifier la longueur d'onde d'absorption maximale et de calculer le gap des différents échantillons.

Les spectres des échantillons de la série 3 sont représentés dans la Figure 4.19 et les valeurs moyennes de l'absorbance maximale en fonction de la longueur de NBs sont reportées sur la Figure 4.20. Comme attendu, les différents échantillons absorbent dans l'UV. La ligne de base de ZnO NB-7,3 est haute en raison de la diffusion plus élevée au sein de cet échantillon qui contient les particules les plus grosses. Les spectres UV-Vis des deux autres séries ne sont pas montrés mais il a été constaté que les absorbances maximales évoluent raisonnablement d'une série à une autre, puisque des écarts à la moyenne de 9% à 16% sont observés (Figure 4.20). En supposant que la préparation des solutions avant mesure n'est pas à l'origine des

écarts observés, ces variations seraient dues à des différences en termes de morphologies et/ou de défauts et/ou de polydispersité entre les séries.

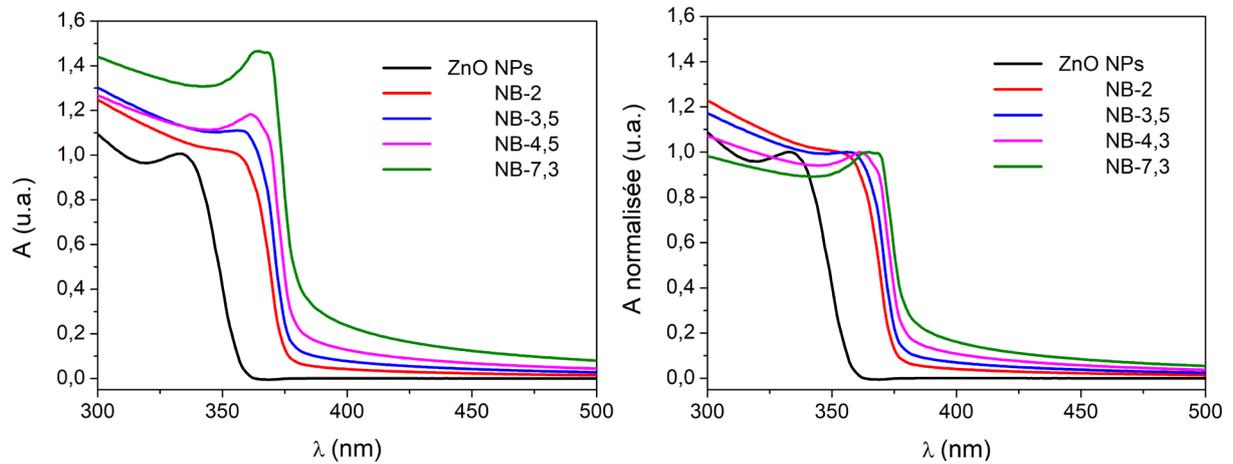


Figure 4.19. Spectres UV-visible des ZnO NPs et des ZnO NBs de la série 3 dans MeOH/CHCl₃ 4:1 (v/v) (à gauche), mêmes spectres normalisés sur la bande la plus intense (à droite). Solutions colloïdales à une concentration en nanoparticules de 0,1 mg/mL.

De plus, il est également noté que des ZnO NPs (4 nm) aux ZnO NB-7,3 (80 x 11 nm), l'absorbance augmente de 0,9 à 1,5. Les nanobâtonnets de plus grand rapport d'aspect ont donc de meilleures propriétés optiques.

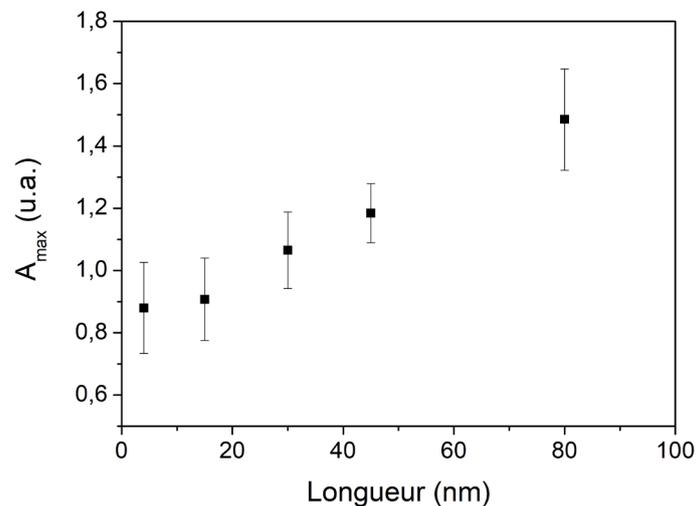


Figure 4.20. Absorbance maximale moyenne des ZnO NPs et des ZnO NBs (les barres d'erreurs sont obtenues à partir des valeurs des 3 séries d'échantillons).

Ensuite, en comparant les spectres normalisés sur la bande la plus intense (Figure 4.19-droite), nous remarquons que la longueur d'onde d'absorption maximale évolue avec la taille des nanoparticules. Cela se confirme avec la Figure 4.21a, où les longueurs d'onde d'absorption maximale moyenne pour les trois séries d'échantillons (λ_{max}) sont reportées en

fonction de la dimension des NPs (diamètre) et des NBs (longueur). Des ZnO NPs aux ZnO NB-7,3, la longueur d'onde maximale d'absorption (déterminée sur le spectre UV) augmente de 332 nm à 366 nm.

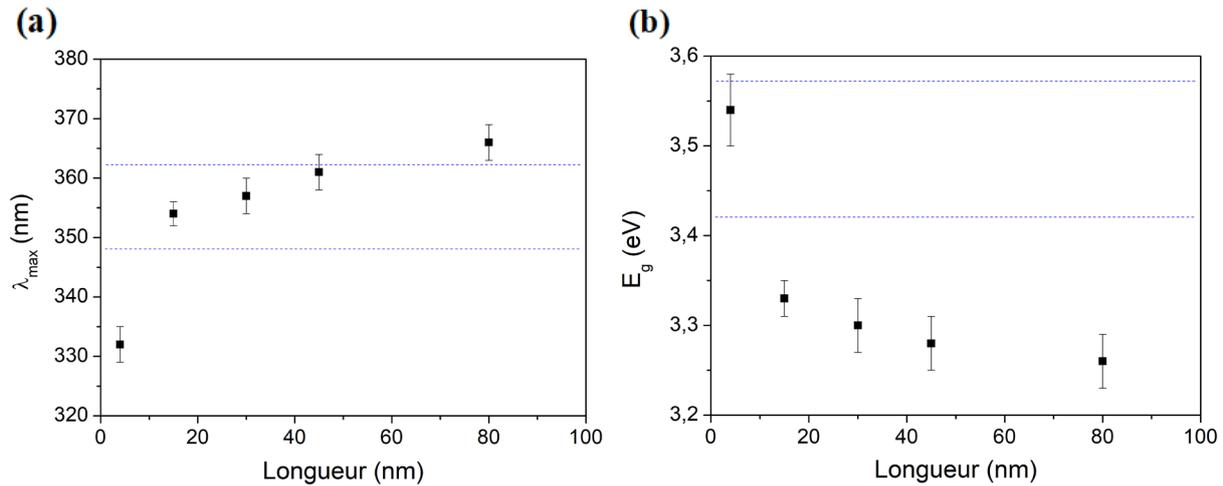


Figure 4.21. (a) Longueur d'onde d'absorption maximale et (b) énergie du gap des ZnO NPs ainsi que des ZnO NBs en fonction de leur longueur (les barres d'erreur sont déterminées à partir des valeurs des trois séries). Les lignes bleues indiquent la position des bandes d'émission des UCNP dans l'UV (à 347 nm et à 362 nm).

Le gap d'énergie E_g des divers échantillons de ZnO a été extrait par le tracé du diagramme de Tauc. La Figure 4.21b regroupe les valeurs déterminées selon la dimension des NPs (diamètre) et des NBs (longueur). Cette figure montre que plus les dimensions des nanoparticules sont grandes, plus le gap d'énergie se réduit. Dans le cas des NPs (taille < 20 nm), la valeur du band gap est augmentée par rapport au gap d'énergie théorique pour ZnO (3.37 eV), ce qui s'explique par un effet de confinement quantique. Par contre, la diminution du gap d'énergie observé pour les NB de dimension croissante pourrait être attribué à la présence croissante en lacunes d'oxygène à mesure que leur longueur augmente. Ces dernières conduisent à la formation de niveaux de transitions intermédiaires peu profonds ce qui induit alors une réduction du gap d'énergie.^{10,11}

Les ZnO NPs ont une longueur d'onde d'absorption maximale de 332 nm, ce qui est bien en-deçà des longueurs d'onde d'émission des UCNP dans l'UV (347 et 362 nm). Ces ZnO NPs seront cependant utiles puisqu'elles serviront de germes pour la croissance de ZnO par voie hydrothermale assistée par micro-ondes sur les (UCNP@SiO₂). Pour tous les ZnO NBs, les gaps d'énergie E_g sont inférieurs ou égaux à 3,33 eV. Ainsi, les émissions en UV des UCNP suffiraient à les activer. La bonne adéquation entre les UCNP@SiO₂ et les différents ZnO NBs est confirmée par la Figure 4.22 sur laquelle le spectre d'émission des UCNP@SiO₂

a été superposé avec les spectres d'absorption des ZnO NBs les plus courts (ZnO NB-2) et les plus longs (NB-7,3).

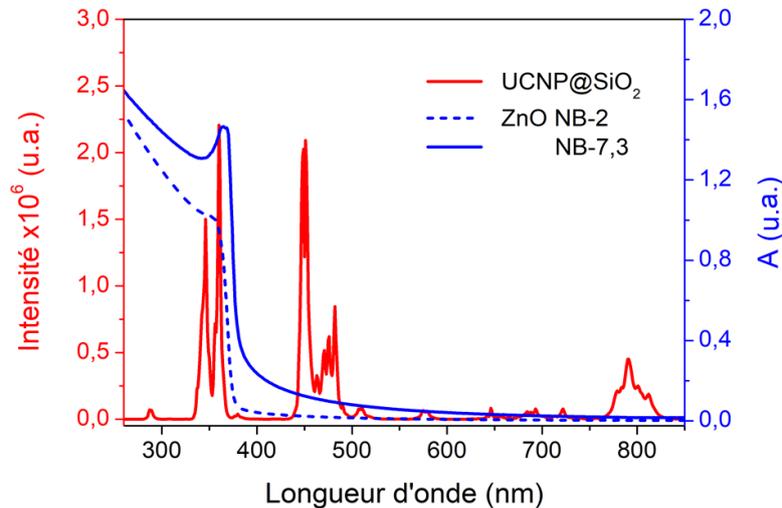


Figure 4.22. Superposition du spectre d'émission des UCNP@SiO₂ sous irradiation proche IR et des spectres d'absorbance de ZnO NB-2 et ZnO NB-7,3.

4.2.3. Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques des ZnO NBs ont été évaluées par conductivité micro-ondes résolue en temps (TRMC). Il a été vu dans la partie 3.1.2 du Chapitre 3 (page 151) que les bandes d'émission les plus intenses des UCNPs sont localisées à 347 nm, 362 nm, 450 nm, 475 nm et 792 nm. Comme les ZnO NBs seront, par la suite, adsorbés sur les UCNP@SiO₂ pour la formation de UCNP@SiO₂@ZnO, ils ont été excités sous ces longueurs d'ondes pour vérifier la formation de porteurs de charge aux longueurs d'onde d'émission des UCNPs. Ainsi, il sera possible d'évaluer l'efficacité de la création en porteurs de charge pour les différentes bandes d'émission des UCNPs.

La Figure 4.23 présente un exemple de chronogrammes de TRMC des ZnO NB-2 sous excitation à 792 nm (longueur d'onde d'émission des UCNPs dans le proche IR) et 976 nm (longueur d'onde d'excitation des UCNPs). Cette figure montre que les signaux des ZnO NBs sous ces longueurs d'onde d'excitation sont plats. Cela indique, comme attendu, que les porteurs de charge ne se forment pas au sein du ZnO sous une irradiation proche IR.

La Figure 4.24 présente les chronogrammes de TRMC des ZnO NBs de différents rapports d'aspect sous irradiation UV (à 347 nm et 362 nm) et visible (à 450 nm et 475 nm).

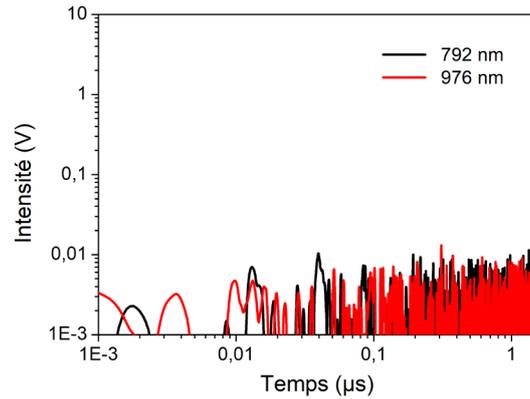


Figure 4.23. Exemple de signal TRMC des échantillons de ZnO NB-2 sous excitation à 792 nm et 976 nm.

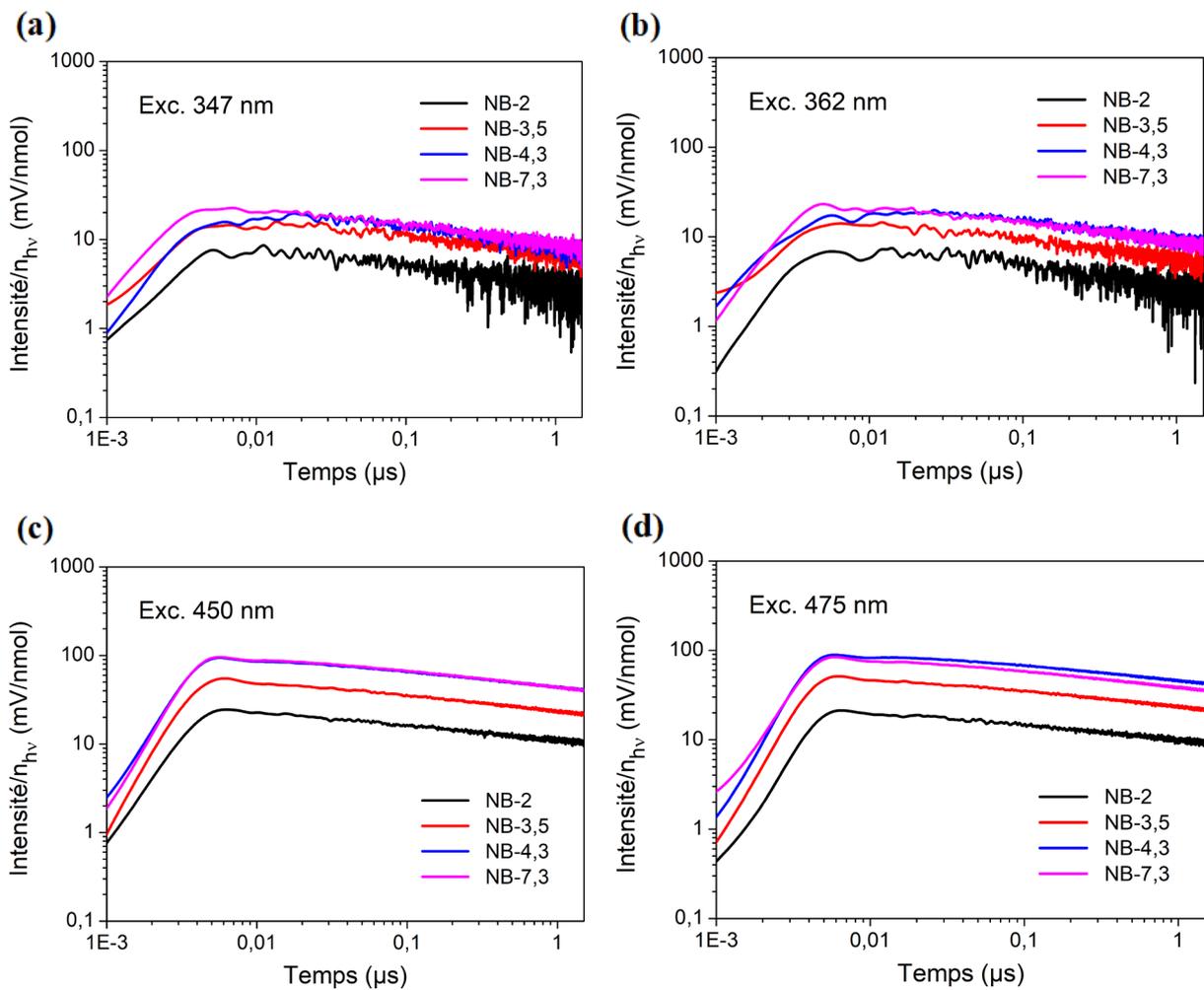


Figure 4.24. Mesures de TRMC des ZnO NBs de différents rapports d'aspect de la troisième série de synthèse, sous une excitation à : (a) 347 nm, (b) 362 nm, (c) 450 nm et (d) 475 nm.

Pour les différents chronogrammes, une augmentation rapide de l'intensité est notée suivie d'une lente décroissance en fonction du temps. L'augmentation initiale correspond à la formation de porteurs de charge (et son intensité est liée au nombre de porteurs de charge

formés), alors que la cinétique de décroissance est associée à la durée de vie de ces porteurs de charge. À noter que le faisceau laser incident est plus intense lorsque les longueurs d'onde choisies se situent dans le visible en comparaison de celles dans l'UV (~ 2,6 mJ contre ~ 1,2-1,4 mJ). Pour pouvoir comparer les intensités sous irradiation visible et UV, les chronogrammes sont donc présentés avec en ordonnée I/n_{hv} , où l'intensité I mesurée (en mV) est normalisée par le nombre de moles de photons incidents n_{hv} (en nmol).

Dans un premier temps, une analyse qualitative de cette Figure 4.24 indique que plus le rapport d'aspect augmente, plus la formation de porteurs de charge est importante dans la mesure où l'intensité maximale I_{max}/n_{hv} augmente, quelle que soit la longueur d'onde incidente choisie. De plus, non seulement les porteurs de charge se forment également sous irradiation visible, mais leur formation semble nettement plus importante que sous excitation UV. Les valeurs de I_{max}/n_{hv} rapportées dans le Tableau 4.9 illustrent bien ces observations.

La formation d'une grande quantité de porteurs de charge sous rayonnement visible n'était pas attendue puisque les ZnO NBs n'absorbent pas significativement dans le visible comme en témoignent les spectres UV-visible de la Figure 4.19 (page 208). Elle reste cependant cohérente avec le fait que les ZnO NBs synthétisés par cette méthode présentent une activité photocatalytique dans le visible.¹²

Tableau 4.9. Valeurs de I_{max}/n_{hv} extraites des chronogrammes de TRMC concernant les différents ZnO NBs.

λ (nm)	I_{max}/n_{hv} (mV/nmol)			
	NB-2	NB-3,5	NB-4,3	NB-7,3
347	8 ± 1	16 ± 1	20 ± 1	22 ± 1
362	9 ± 2	16 ± 1	20 ± 1	23 ± 1
450	25 ± 2	57 ± 2	98 ± 4	90 ± 4
475	21 ± 1	52 ± 1	89 ± 1	84 ± 1

À noter aussi, que pour chaque échantillon, des illuminations à 347 nm et à 362 nm conduisent à des valeurs de I_{max}/n_{hv} proches, tout comme celles sous une excitation à 450 nm et 475 nm. Les ZnO NBs tirent donc autant avantage d'une illumination UV à 347 nm qu'à 362 nm, de même dans le visible à 450 nm et 475 nm. En outre, le TiO₂ P25 qui est le photocatalyseur commercial de référence, ne présente pas de formation de porteurs de charge sous irradiation visible. Les valeurs de I_{max}/n_{hv} pour le TiO₂ P25 sous illumination à 347 nm et

362 nm sont autour de 22 mV/nmol, soit des valeurs proches des I_{\max}/n_{hv} des ZnO NBs à haut rapport d'aspect.

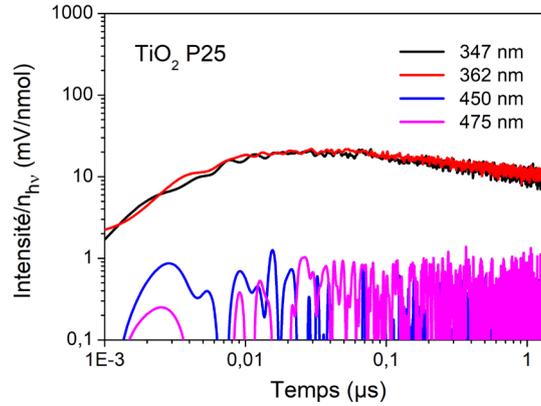


Figure 4.25. Mesures de TRMC du TiO_2 P25 sous différentes excitations dans l'UV et le visible.

Ensuite, la décroissance, aux temps courts, des signaux TRMC a été examinée en comparant (Tableau 4.10) les valeurs $I_{40\text{ns}}/I_{\max}$ (qui représentent la recombinaison aux temps courts, 40 ns après le maximum du pulse, des porteurs de charge). Les valeurs de $I_{40\text{ns}}/I_{\max}$ sont très proches pour tous les ZnO NBs et voisines de $\sim 0,8$, indiquant que seuls 20% des porteurs de charge initialement formés sous illumination se recombinent dans les 40 ns. Dès lors, la recombinaison des porteurs de charge créés aux temps courts ne varie pas selon le rapport d'aspect des ZnO NBs. Cela indique donc que le rapport d'aspect des ZnO NBs influe sur le nombre de porteurs de charge formés mais pas sur leur durée de vie. À titre de comparaison, ces valeurs sont un peu moins élevées que dans le cas du photocatalyseur de référence TiO_2 P25 qui a une valeur de $I_{40\text{ns}}/I_{\max}$ de 0,95.

Tableau 4.10. Valeurs de $I_{40\text{ns}}/I_{\max}$ extraites des chronogrammes de TRMC concernant les différents ZnO NBs.

λ (nm)	$I_{40\text{ns}}/I_{\max}$			
	NB-2	NB-3,5	NB-4,3	NB-7,3
347	$0,79 \pm 0,03$	$0,83 \pm 0,03$	$0,82 \pm 0,04$	$0,80 \pm 0,02$
362	$0,77 \pm 0,05$	$0,75 \pm 0,01$	$0,84 \pm 0,01$	$0,74 \pm 0,02$
450	$0,77 \pm 0,01$	$0,74 \pm 0,01$	$0,84 \pm 0,04$	$0,78 \pm 0,03$
475	$0,78 \pm 0,01$	$0,79 \pm 0,01$	$0,86 \pm 0,01$	$0,80 \pm 0,01$

La cinétique de recombinaison des porteurs de charge aux temps longs (> 200 ns) dans les ZnO NBs est évaluée à partir des valeurs de k_D qui sont obtenues en simulant le

chronogramme aux temps longs comme décrit dans le Chapitre 2 page 137. La recombinaison des porteurs de charge aux temps longs est généralement liée à leur piégeage.

Tableau 4.11. Valeurs de k_D extraites des chronogrammes de TRMC concernant les différents ZnO NBs.

λ (nm)	k_D			
	NB-2	NB-3,5	NB-4,3	NB-7,3
347	0,23 *	0,23 *	0,23 ± 0,01	0,22 ± 0,01
362	0,23 *	0,23 *	0,23 ± 0,01	0,23 ± 0,01
450	0,18 ± 0,01	0,18 ± 0,01	0,17 ± 0,01	0,19 ± 0,01
475	0,18 ± 0,01	0,18 ± 0,01	0,17 ± 0,01	0,18 ± 0,01

* Valeurs approximatives car le coefficient de détermination est inférieur à 0,6. Pour les autres valeurs, le coefficient est supérieur à 0,85.

Nous remarquons que les valeurs de k_D sont toutes autour de 0,2, quel que soit le rapport d'aspect des ZnO NBs. De plus, la durée de vie aux temps longs est légèrement meilleure sous irradiation visible qu'UV. Le rapport d'aspect des nanobâtonnets préparés n'a donc pas d'influence sur la recombinaison aux temps longs des porteurs de charge. En comparaison, la valeur de k_D déterminée pour le TiO₂ P25 sous irradiation à 347 et 362 nm est également proche, de 0,22. Aux temps longs, les porteurs de charge se recombinent donc de manière similaire dans les ZnO NBs qu'au sein du TiO₂ P25.

Le principal effet de l'augmentation du rapport d'aspect des ZnO NBs est donc une formation plus importante de porteurs de charge, ce qui devrait correspondre à une augmentation de l'activité photocatalytique avec l'augmentation du rapport d'aspect. De plus, la formation de porteurs de charge et leur piégeage dans les ZnO NBs sont similaires à ceux de TiO₂ P25. Cependant, les porteurs de charge se recombinent un peu plus vite aux temps courts dans les ZnO NBs que dans TiO₂ P25. Cela indique donc que les propriétés électroniques des ZnO NBs synthétisés sont similaires (bien que légèrement inférieures pour ce qui est de la recombinaison des porteurs de charges aux temps courts) à celles de TiO₂ P25.

4.2.4. Propriétés photocatalytiques

La sous-partie précédente montre que la formation de porteurs de charge est observée dans les divers échantillons de ZnO NBs sous excitation UV (347 nm ou 362 nm) ou visible (450 nm ou 475 nm). L'activité photocatalytique des ZnO NBs n'a cependant été déterminée

que sous illumination UV à 365 nm, par une étude de la dégradation de Rhodamine B. La vérification de l'activité photocatalytique des ZnO NBs sous irradiation visible aurait été également très intéressante puisque les UCNPs émettent également à 450 et 475 nm et que l'activité photocatalytique dans le visible de ZnO NBs préparés de manière similaire a été établie précédemment par Leelavathi et al.¹² Une telle vérification n'a pas pu être réalisée, faute de temps et d'équipements adéquats au laboratoire.

La Figure 4.26 montre les tests photocatalytiques réalisés en présence des ZnO NBs ou du TiO₂ P25 dans la décoloration de la Rhodamine B. Un test de référence, réalisé en l'absence de photocatalyseur, est également présenté sur cette figure. Il permet de vérifier que, sans photocatalyseur, la décoloration de la solution de Rhodamine B est nulle. Par ailleurs, la Rhodamine B ne s'adsorbe pas sur les photocatalyseurs. La décoloration constatée en présence de photocatalyseur est donc seulement due à l'activité photocatalytique du matériau considéré. Les courbes présentées sont la résultante d'une moyenne sur trois tests utilisant les trois séries synthétisées de ZnO NBs. À noter que les barres d'erreur ne sont pas indiquées pour plus de lisibilité (écarts à la moyenne de 5 à 15%).

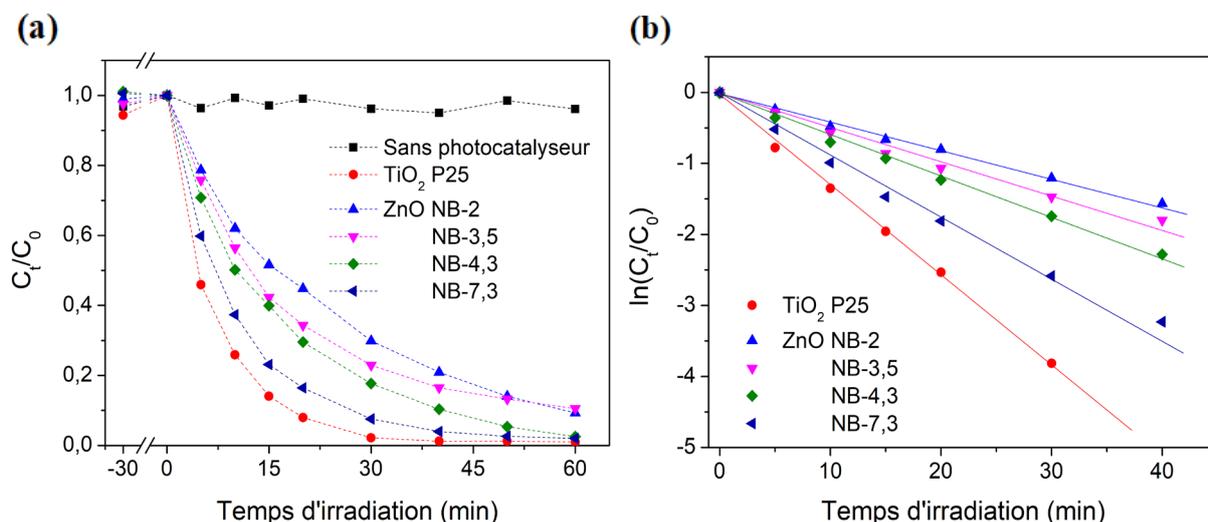


Figure 4.26. (a) Variation de la concentration en Rhodamine B dans l'eau en fonction du temps, en présence de ZnO NBs ou TiO₂ P25 et (b) cinétique de décoloration de la solution de Rhodamine B, initialement présente à 50 ppm. Les photocatalyseurs sont introduits à une concentration de 0,5 mg/mL et le pH du mélange est initialement fixé à 7,3. Tests photocatalytiques sous une excitation UV à 365 nm.

Nous remarquons que les ZnO NBs préparés possèdent une activité photocatalytique plus faible que le TiO₂ P25. En s'intéressant seulement aux ZnO NBs, plus leur rapport d'aspect augmente, plus la solution de Rhodamine B se décolore rapidement. Ainsi le photocatalyseur

correspondant aux ZnO-NBs avec le plus grand rapport d'aspect, ZnO-NB-7,3, a une activité photocatalytique proche de celle de TiO₂ P25.

Le Tableau 4.12 regroupe les constantes k_{app} extraites moyennées depuis le tracé de $\ln(C_t/C_0)$ en fonction du temps.

Tableau 4.12. Constante cinétique k déterminée pour les différents tests.

Échantillon	TiO ₂ P25	ZnO NB-2	NB-3,5	NB-4,3	NB-7,3
k_{app} (min ⁻¹)	0,128 ± 0,002	0,041 ± 0,004	0,052 ± 0,007	0,060 ± 0,002	0,090 ± 0,005

À l'image des observations concernant la Figure 4.26, les constantes k_{app} du tableau illustrent bien le fait que la cinétique de décoloration de la solution de Rhodamine B par les ZnO NBs est supérieure lorsque leur rapport d'aspect augmente, mais reste inférieure à celle en présence de TiO₂ P25. Cela est donc en accord avec les propriétés électroniques précédemment déterminées pour ces échantillons.

La recyclabilité des ZnO NB-7,3 a été étudiée, en réutilisant les mêmes nanobâtonnets au cours de cinq tests consécutifs (Figure 4.27). Les ZnO NB-7,3 ont été récupérés par centrifugation (15000 g, 30 min) à la fin de chaque test. Au cours des trois premiers cycles, l'activité photocatalytique de ZnO NB-7,3 ne varie pas. Le pourcentage de dégradation est estimé à 98% pour ces trois cycles.

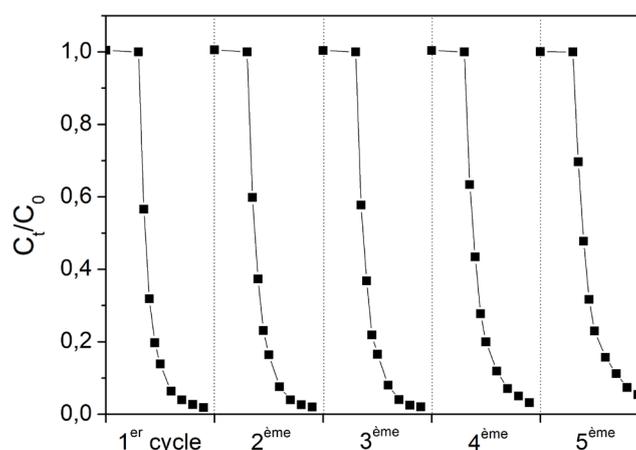


Figure 4.27. Tests photocatalytiques sur cinq cycles de ZnO NB-7,3. Solutions à 0,5 mg/mL de ZnO NB-7,3 et 50 ppm de RhB, avec un pH fixé à 7,3 pour chaque cycle.

Cependant, lors des deux derniers cycles, le pourcentage de dégradation diminue graduellement à 97% puis à 95%. Cette légère diminution peut être due, soit à une perte d'une fraction des ZnO NBs lors des étapes de récupération, soit à une légère dissolution des ZnO NBs au cours des 5 cycles de tests. Cette diminution d'activité restant très modérée, il en est donc conclu que les ZnO NBs sont recyclables dans les conditions de tests décrites.

4.2.5. Bilan intermédiaire

Des ZnO NPs ainsi que des ZnO NBs de différents rapports d'aspect ont été synthétisés à travers une modulation du taux d'évaporation en méthanol avant l'étape de mûrissement. À l'exception des ZnO NPs où l'étape de mûrissement a été supprimée, les divers ZnO NBs obtenus présentent seulement une phase cristalline correspondant à la phase wurtzite. Par ailleurs, les ZnO NBs ont un gap d'énergie inférieur ou égal à 3,33 eV (372 nm). Ils sont donc activables par les émissions à 347 nm et 362 nm des UCNPs.

L'anisotropie des ZnO NBs est confirmée à la fois par MET et par DRX. La longueur des nanobâtonnets (MET) augmente avec le pourcentage de méthanol évaporé avant étape de mûrissement, ce qui est confirmé par la croissance des cristallites selon l'axe-c avec le taux d'évaporation (DRX). Ajouté à cela, l'évolution du rapport en intensité (100)/(002) avec la longueur des ZnO NBs permet de conclure que la proportion en faces {100} augmente (par rapport aux faces {001}) lorsque le rapport d'aspect s'élève. Les faces apolaires {100}, bien que moins riches en sites insaturés Zn^{2+} que les faces polaires {001}, présentent l'avantage d'une bien meilleure résistance à la photocorrosion et l'augmentation de leur proportion avec le rapport d'aspect pourrait être favorable à l'activité photocatalytique.^{12,13}

De plus, lorsque le rapport d'aspect des ZnO NBs augmente, leur cristallinité est supérieure. Cela explique que les propriétés électroniques déterminées par TRMC des ZnO NBs soient améliorées quand le rapport d'aspect augmente. En effet, les propriétés électroniques des semi-conducteurs dépendent fortement de leur cristallinité.¹⁴ La diminution des centres de recombinaison (joints de grains ou défauts de cœur) permet une séparation de charge améliorée, aidée par l'anisotropie des nanobâtonnets.¹⁵

Les propriétés électroniques des ZnO NBs synthétisés restant, mêmes pour les ZnO NBs avec le plus grand rapport d'aspect, légèrement inférieures à celles du TiO₂ P25, il a

logiquement été constaté que les propriétés photocatalytiques de ce dernier restent supérieures à celles des ZnO NBs. Concernant la comparaison des ZnO NBs entre eux, plus le rapport d'aspect augmente, plus les propriétés photocatalytiques (dégradation de la Rhodamine B) augmentent suite à une séparation de charge plus importante. Ainsi, il est supposé que l'accroissement du rapport d'aspect des ZnO NBs associé à une amélioration de la cristallinité selon l'axe-c supérieure (soit une présence relative plus importante en faces cristallines stables {100} et une diminution des joints de grains ou défauts de cœur) conduit à une activité photocatalytique améliorée.

Il sera donc préférable d'adsorber des ZnO NBs de rapport d'aspect supérieur sur les UCNP@SiO₂ pour optimiser les propriétés photocatalytiques qui en résulteront.

Partie 3

Hétérocoagulation de ZnO NBs sur les SiO₂ NPs modèles

Diverses nanoparticules de ZnO ont été synthétisées dans la partie précédente, avec pour but de les utiliser pour préparer des nanocomposites complets UCNP@SiO₂@ZnO par hétérocoagulation. Cette dernière est la formation d'hétéroagrégats en mélangeant des particules de nature, taille et charge de surface dissimilaires. Dans le cas présent, il s'agit de mélanger les SiO₂ NPs modèles avec les ZnO NBs, pour adsorber ces derniers de manière irréversible à la surface des SiO₂ NPs (Figure 4.28).

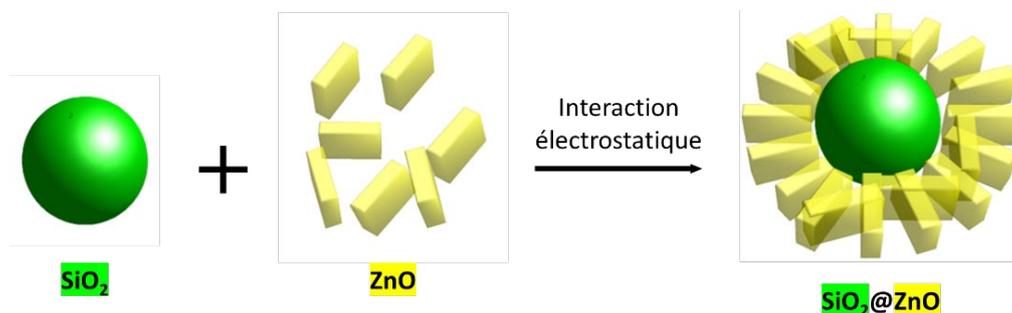


Figure 4.28. Représentation schématique de l'hétérocoagulation.

Les conditions optimisées de l'hétérocoagulation sur SiO₂ NPs seront transposées aux UCNP@SiO₂ dans le chapitre suivant, pour la formation des nanocomposites d'intérêt dans ce projet : les UCNP@SiO₂@ZnO.

4.3.1. Optimisation des conditions de l'hétérocoagulation

Au cours de l'optimisation sur les SiO₂ NPs, quelques paramètres ont été variés : le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption, le ratio en masse r de ZnO sur SiO₂, le rapport d'aspect des ZnO NBs et le milieu de mélange.

En l'absence de barrière stérique, l'adsorption de ZnO à la surface de silice est favorisée lorsque ces deux entités ont une charge de surface opposée. Cela s'explique par les interactions électrostatiques attractives ayant alors lieu. Il est donc nécessaire que la charge de surface du ZnO soit opposée à celle de silice pour réussir l'hétérocoagulation par interaction électrostatique. Pour y parvenir, un milieu vert s'y prête théoriquement bien : l'eau.

4.3.1.a. Choix du milieu

Dans l'eau, les charges de surface et leur portée peuvent facilement être modulées en jouant sur le pH, la nature des agents de surface et la concentration en électrolyte.¹⁶ Réaliser la préparation des nanocomposites SiO₂@ZnO dans l'eau apparaît ainsi, à priori, comme un bon choix.

Après synthèse des SiO₂ NPs et des ZnO NPs ou NBs, les solutions colloïdales ont été lavées de façon à éliminer un maximum de surfactant. Cela a pour but d'exposer la surface des nanoparticules. La stabilité colloïdale des différentes nanoparticules est alors gouvernée par la charge de surface de l'oxyde considéré.

La silice a un PCN autour de 2. Cela signifie que, dans l'eau, la silice aura une charge de surface négative pour un pH supérieur à 2 et positive lorsque le pH est inférieur au PCN. Le ZnO a quant à lui un PCN proche de 9. Sa surface est donc positivement chargée à un pH inférieur à 9. Il existe alors un large domaine de pH au sein duquel les surfaces de ZnO et de silice sont chargées de manière opposée (Figure 4.29).

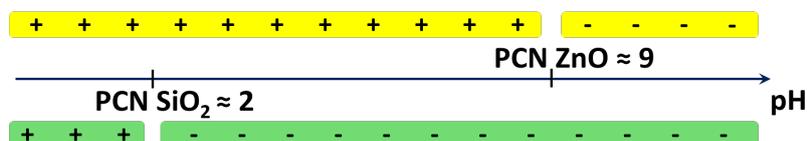


Figure 4.29. Diagramme illustrant les charges de surface de la silice et du ZnO en fonction du pH.

Le pH choisi afin d'entreprendre les premiers tests d'hétérocoagulation est 7,1 car les charges de surface du ZnO et de la silice sont importantes (pour assurer la stabilité colloïdale de chacune des composantes) et opposées (Figure 4.30). L'échantillon utilisé de ZnO dans les premières étapes d'optimisation est ZnO NB-2 car il est connu qu'une différence importante en taille pour les particules dissimilaires permettent de favoriser la formation d'hétéroagrégats à travers l'adsorption des particules de petites tailles sur celles de grandes dimensions.¹⁷

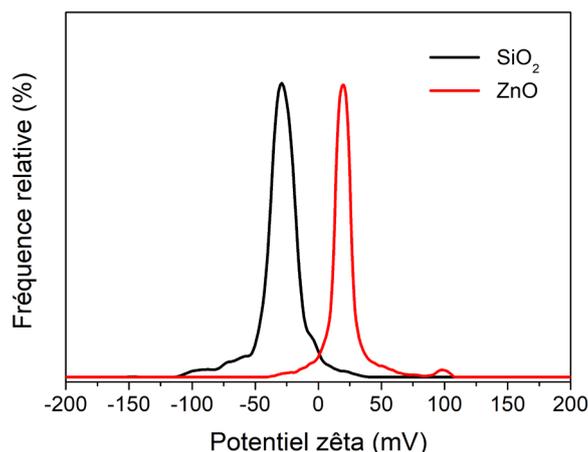


Figure 4.30. Mesure de potentiel zêta des SiO_2 NPs et ZnO NB-2 dans l'eau à pH 7,1. Solutions de nanoparticules à une concentration de 0,1 mg/mL.

La charge de surface des ZnO NB-2 dans l'eau à pH 7,1 a une valeur $\zeta = +20$ mV et celle des SiO_2 NPs a une valeur $\zeta = -36$ mV. Cependant, les ZnO NB-2 ne sont pas stables dans ces conditions. En effet, la distribution en diamètre hydrodynamique (Figure 4.31a) montre une homoagrégation des ZnO NB-2 redispersés dans l'eau, sans ajout d'un surfactant.

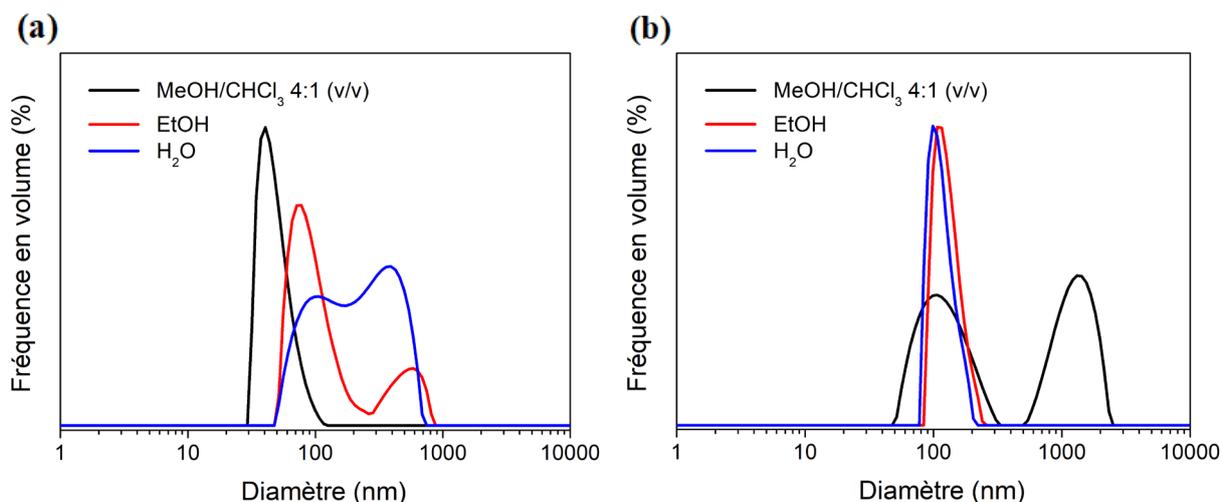


Figure 4.31. Mesures de DLS d'un échantillon (a) de ZnO NB-2 et (b) de SiO_2 NPs, redispersés dans l'éthanol, dans l'eau à pH 7,1 ou dans MeOH/ CHCl_3 4:1 (v/v).

Les ZnO NB-2 ne forment des suspensions colloïdales stables que dans MeOH/ CHCl_3 4:1 (v/v) Figure 4.31b alors que les SiO_2 NPs ne le sont pas dans un tel milieu (Figure 4.31a). Il n'est donc pas non plus envisageable de réaliser l'hétérocoagulation dans MeOH/ CHCl_3 4:1 (v/v). Le mélange de nanoparticules à partir de suspensions dans deux milieux différents a donc été étudié : les SiO_2 NPs dispersées dans l'eau ou l'éthanol avec les ZnO NB-2 dans MeOH/ CHCl_3 4:1 (v/v).

Les conditions arbitrairement choisies dans le mélange final sont les suivantes : le milieu a une composition MeOH/CHCl₃/X 4:1:1 (v/v/v) où X est l'eau ou l'éthanol, le ratio en masse r (Éq. 4.4) est de 3. La concentration massique en nanoparticules dans le mélange final, fixée à 2 mg/mL, ne sera pas variée.

$$r = \frac{m_{ZnO}}{m_{SiO_2}} \quad \text{Éq. 4.4}$$

Il est constaté que les hétéroagrégats ne se forment pas lorsque les SiO₂ NPs sont dispersées dans l'eau avant mélange (Figure 4.32a). Dans ces conditions, les SiO₂ NPs ont tendance à s'agréger alors que les ZnO NBs restent en suspension. En revanche, l'hétérocoagulation a lieu par adsorption de ZnO NB-2 sur les SiO₂ NPs si ces dernières sont préalablement dispersées dans l'éthanol (Figure 4.32b).

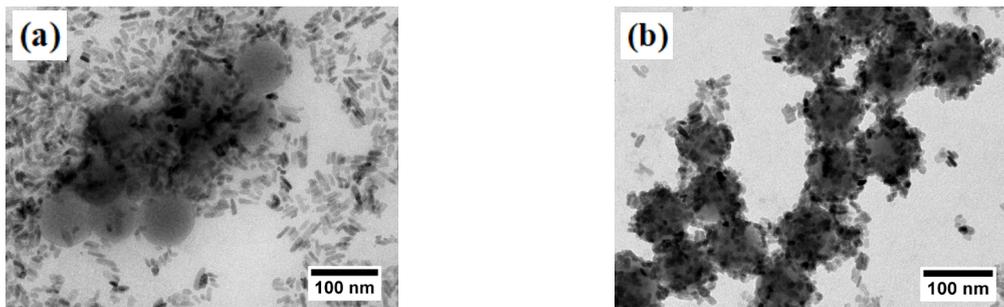


Figure 4.32. Images MET du mélange avec $r = 3$, avant lavage, des ZnO NB-2 dispersés dans MeOH/CHCl₃ 4:1 (v/v) avec (a) une solution aqueuse de SiO₂ NPs ou (b) une solution de SiO₂ NPs dans l'éthanol.

Le méthanol est le solvant majoritaire du mélange et il est aussi bien miscible avec l'eau qu'avec l'éthanol. Cependant, le chloroforme aidant à la stabilisation des ZnO NBs est miscible avec l'éthanol mais ne l'est pas avec l'eau. La tension interfaciale chloroforme/eau empêcherait une interaction entre les ZnO NBs et les SiO₂ NPs et expliquerait pourquoi l'hétérocoagulation n'a pas lieu lorsque les SiO₂ NPs sont initialement dispersées dans de l'eau.

La formation d'hétéroagrégats dans le mélange MeOH/CHCl₃/EtOH s'explique également par l'interaction solvant-soluté : Wang et al. ont dispersé des hétéroagrégats de silice et de polymère dans plusieurs solvants : l'éthanol, le méthanol, le DMF, l'acétonitrile et l'eau. Ils indiquent que le taux de couverture de nanoparticules de silice à la surface d'une nanoparticule de polymères est meilleur lorsque δ_H , un paramètre de solubilité lié aux ponts hydrogènes, est faible ($< 22,3 \text{ MPa}^{1/2}$, pour les quatre solvants organiques utilisés) plutôt que

fort ($42,4 \text{ MPa}^{1/2}$ pour l'eau) et attribue cela à la formation de liaisons hydrogène entre l'eau et la surface de silice qui conduirait à la désorption des particules de silice de la surface des particules de polymères.¹⁸ Ainsi, le solvant idéal pour une hétéroagrégation doit non seulement permettre une bonne stabilité colloïdale de chaque composante prise individuellement mais aussi ne pas avoir une affinité trop forte avec les surfaces des particules pour que la formation des hétéroagrégats soit favorisée par rapport à la dispersion de chacune des composantes. À noter que l'absence d'eau dans les solvants présente l'avantage supplémentaire d'éviter une possible dissolution des ZnO NBs.

Pour la réalisation des hétéroagrégats $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$, les SiO_2 NPs seront donc préalablement dispersées dans l'éthanol et mélangées aux ZnO NBs dispersés dans MeOH/ CHCl_3 4:1 (v/v). Le ratio en volume du mélange ternaire MeOH/ CHCl_3 /EtOH sera fixé à 4:1:1 (v/v/v). Le ratio aurait pu être varié pour étudier son influence sur l'hétéroagrégation, mais cela n'a pas pu être réalisé, faute de temps.

La Figure 4.33 regroupe les distributions des diamètres solvodynamiques (mesurées par DLS) d'un mélange de SiO_2 NPs avec des ZnO NB-2, avec un rapport r en masse de 3, avant lavage et après redispersion dans le MeOH/ CHCl_3 4:1 (v/v), l'éthanol ou l'eau.

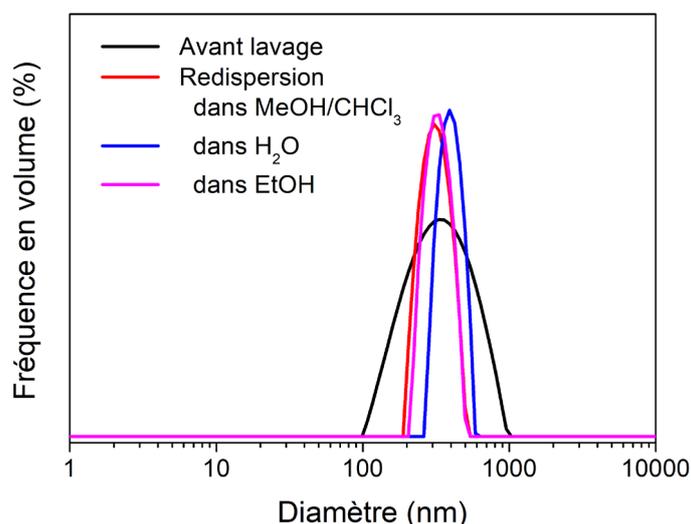


Figure 4.33. Distribution des diamètres solvodynamiques des $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NB-2 avant lavage et après redispersion dans divers solvants. Solutions à une concentration en nanoparticules de 0,1 mg/mL.

Les hétéroagrégats formés à partir de SiO_2 NPs et ZnO NB-2, annotés $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NB-2, se redispersent et sont stables dans tous ces solvants, mais ils ont un diamètre solvodynamique supérieur (environ 400 nm) à celui attendu des hétéroagrégats de ZnO NB-2 et SiO_2 NPs

(diamètres solvodynamiques de 41 nm et 107 nm respectivement, diamètre mesuré par MET des SiO₂@ZnO NB-2 de ~ 92 nm) (Figure 4.34a).

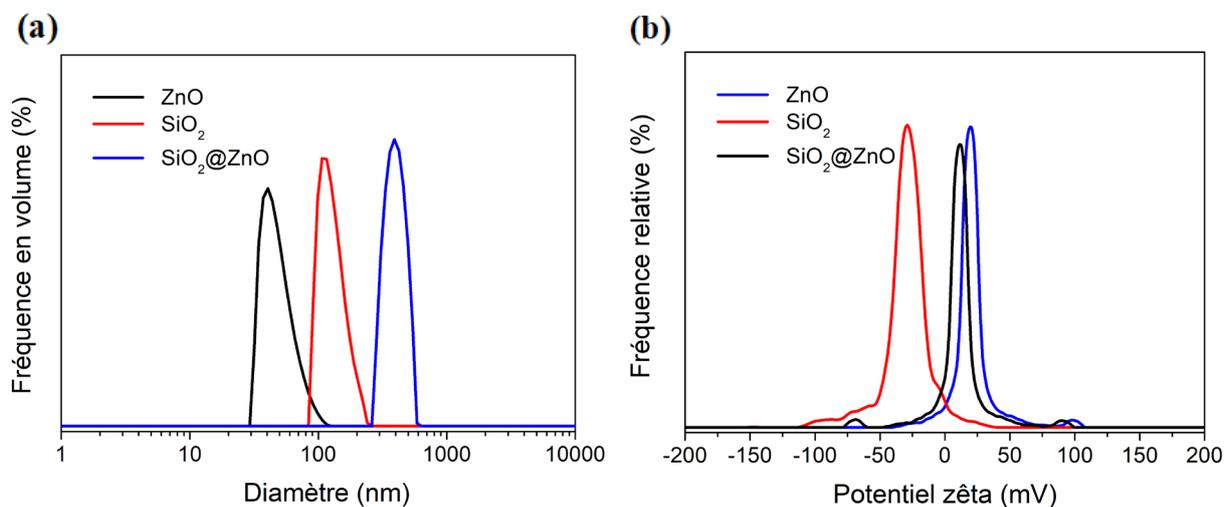


Figure 4.34. (a) Mesures DLS des ZnO NB-2 dans MeOH/CHCl₃ 4:1 (v/v), SiO₂ NPs dans l'éthanol et SiO₂@ZnO NB-2 dans l'eau. (b) Mesures de potentiel zêta des nanoparticules dans l'eau à pH 7,1. Solutions à une concentration en nanoparticules de 0,1 mg/mL.

La suspension colloïdale serait donc composée d'hétéroagrégats en interaction. Cette hypothèse est confirmée par la mesure de potentiel zêta des composites qui indique que la charge de surface des SiO₂@ZnO dans l'eau est un peu trop faible ($\zeta = +10$ mV) pour assurer une bonne stabilité des suspensions par répulsion électrostatique. À noter que cette valeur du potentiel zêta est aussi une confirmation de la formation de SiO₂@ZnO puisque leur charge de surface positive est du même signe que celui des ZnO NB-2, alors que la charge de surface des SiO₂ NPs est négative dans les mêmes conditions (Figure 4.34b).

La préparation des hétéroagrégats a également été suivie par spectroscopie UV-visible (Figure 4.35a). À noter que les hétéroagrégats ont été redispersés dans l'eau à pH 7,1 après chaque lavage (le volume d'eau ajouté est identique à celui de solvant retiré après chaque lavage). Tout d'abord, nous remarquons qu'à la suite du premier lavage, l'absorbance à $\lambda = 354$ nm est de 0,41 alors qu'elle est de 0,79 avant lavage, ce qui traduit une teneur en ZnO dans la suspension colloïdale plus faible après lavage qu'avant. Une partie de ZnO NBs n'était donc pas adsorbée sur les particules de silice et a été éliminée lors du lavage. Tout le ZnO introduit dans le mélange ne s'adsorbe donc pas sur les SiO₂ NPs pour $r = 3$.

Les spectres avant lavage, après le premier lavage et du premier surnageant sont alors comparés. L'absorbance à $\lambda = 354$ nm est de 0,28 pour le surnageant 1, alors qu'elle est de 0,79

pour le mélange de SiO₂ NPs + ZnO NB-2 avant lavage et ensuite de 0,41 après le premier lavage. Cela confirme qu'une fraction importante des ZnO NBs est restée dans le surnageant lors de l'étape de lavage. Cependant, la somme de 0,28 et 0,41 restant significativement plus faible que 0,79, il n'est pas possible quantifier précisément le ratio de ZnO adsorbé par spectroscopie UV-visible.

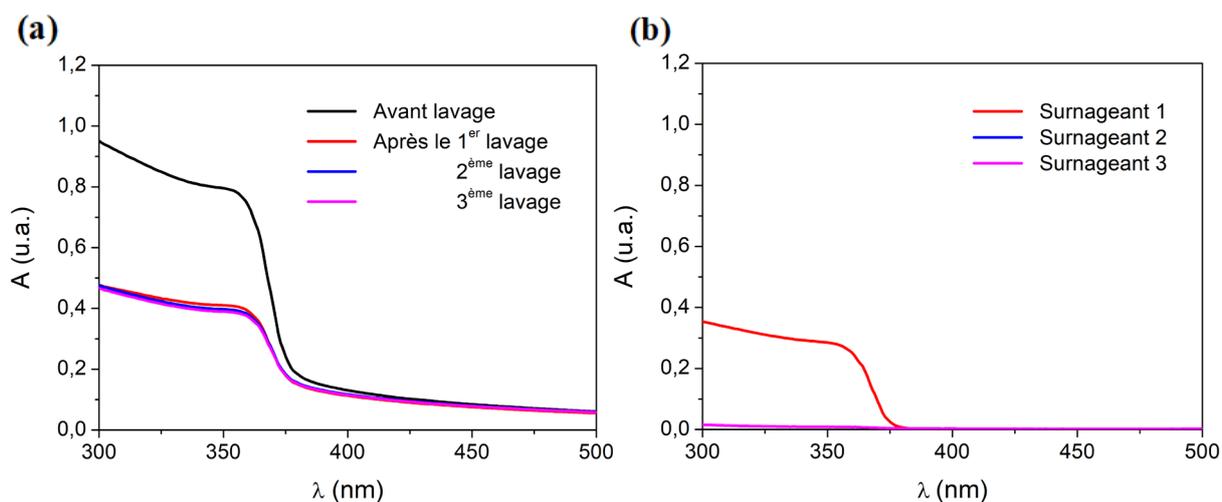


Figure 4.35. (a) Spectres UV-visible du mélange de SiO₂ NPs et ZnO NB-2 avant et après lavage. (b) Spectres des surnageants récupérés après chaque lavage.

Par ailleurs, la ligne de base des spectres liés aux hétéroagrégats est plus haute que celle des spectres des surnageants. Cela est dû à la diffusion de la lumière plus importante des hétéroagrégats en raison de leur diamètre hydrodynamique (~ 400 nm), là où la diffusion par les ZnO NB-2 est négligeable du fait de leur plus petite taille. L'écart à la quantitativité pourrait donc être dû à la diffusion au sein de la solution contenant les hétéroagrégats.

De plus, les lavages supplémentaires effectués ne désorbent pas de manière marquante les ZnO NB-2 présents à la surface des SiO₂ NPs. Les hétéroagrégats sont donc stables et l'interaction SiO₂-ZnO faiblement réversible.

Les SiO₂@ZnO NB-2 ont été observés par MET à l'issue des différents lavages (Figure 4.36). Ces clichés confirment que les ZnO NB-2 restent bien adsorbés à la surface des SiO₂ NPs après lavage et que, à l'issue des étapes de lavage, il ne reste plus, dans la suspension, que des hétéroagrégats bien homogènes.

Pour déterminer le pourcentage massique en ZnO NB-2 au sein des hétéroagrégats, des mesures EDX ont été menées. Cela a été réalisé sur trois lots produits (Tableau 4.13).

Le pourcentage massique en ZnO NB-2 moyen est de 35%. L'hétérocoagulation est donc reproductible et relativement homogène.

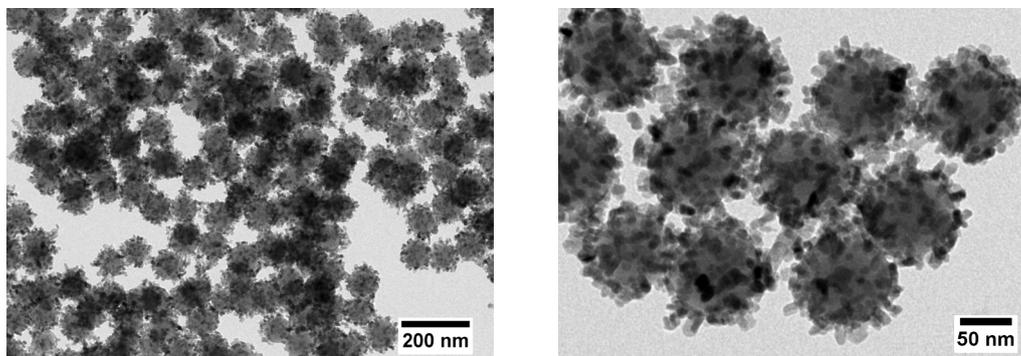


Figure 4.36. Images MET à deux grossissements différents des $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NB-2 ($r=3$) après les trois cycles de lavage.

Cette teneur en ZnO est à comparer avec la teneur théoriquement attendue pour une adsorption totale des ZnO NBs sur la surface de la silice, soit 75%. Les mesures EDX confirment donc que l'adsorption des ZnO NBs sur la surface de la silice n'est que partielle, en accord avec les conclusions issues de l'analyse des spectres UV-visible.

Tableau 4.13. Pourcentage massique (%m) en ZnO dans $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NB-2.

Lots	1	2	3
%m de ZnO (%)	36 ± 6	34 ± 5	37 ± 6

Etant donné que, pour $r = 3$, une fraction non négligeable des nanobâtonnets ne sont pas adsorbés sur la surface des SiO_2 NPs, et que, même pour ce large excès de ZnO NBs, la surface de la silice ne semble, sur la base du potentiel zêta des composites, que partiellement couverte par les ZnO NBs, le rapport r a été varié pour étudier l'influence de ce paramètre sur le taux de couverture des SiO_2 NPs par les ZnO NBs.

4.3.1.b. Variation du rapport en masse r

Plusieurs mélanges ont été préparés avec des rapports r variant de 0 à 3. Pour cette série d'expériences, la masse de particules de silice a été maintenue constante à 0,5 mg/mL alors que la masse de ZnO a été variée, les autres conditions sont inchangées. Les mélanges d'une première série d'expérience ont été caractérisés par spectroscopie UV-visible (Figure 4.37).

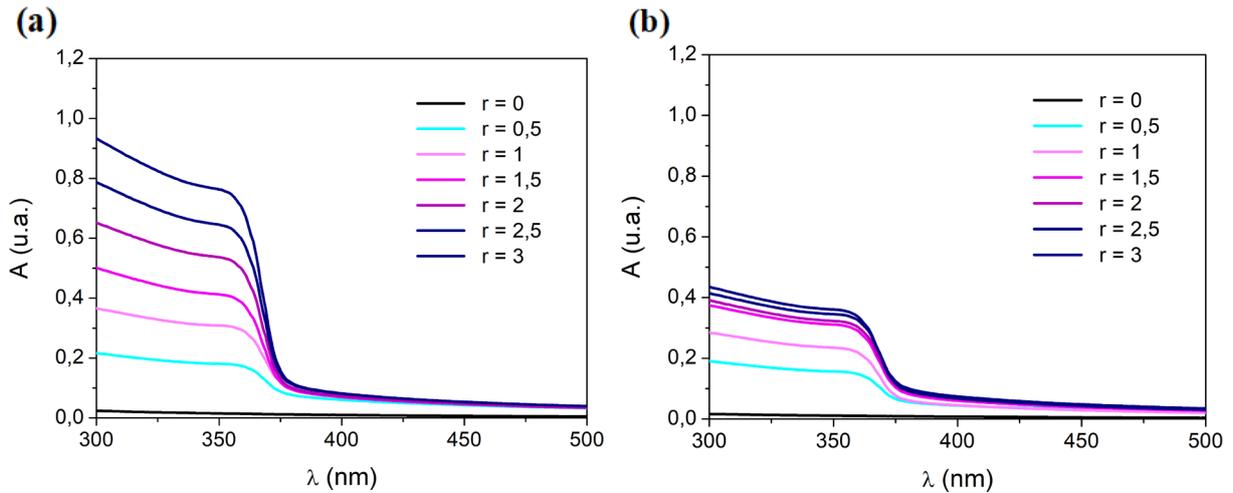


Figure 4.37. Spectres UV-visible des différents mélanges obtenus en variant r , (a) avant et (b) après lavage.

Les spectres indiquent, comme attendu, que l'absorbance des mélanges avant lavage augmente linéairement en fonction de r . Ensuite, les spectres des mélanges après lavage montrent qu'un plateau est atteint pour $r = 1,5$. Une deuxième série de mélanges a alors été réalisée dans le but d'en vérifier la reproductibilité.

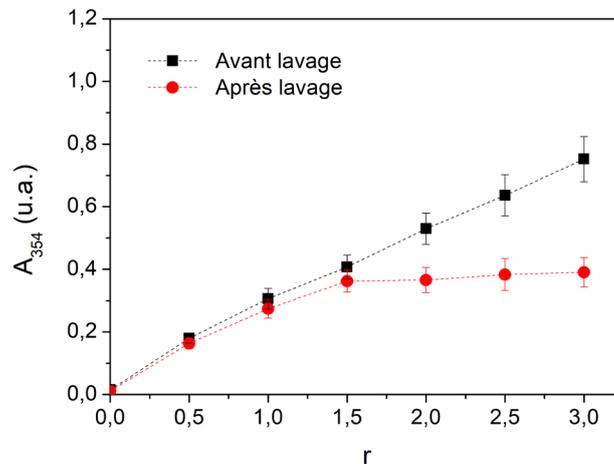


Figure 4.38. Évolution de l'absorbance des mélanges à $\lambda = 354$ nm en fonction du rapport en masse r , avant et après lavage.

L'évolution de l'absorbance à 354 nm en fonction de r , avant et après lavage est reportée sur la Figure 4.38. Elle confirme qu'un plateau en ZnO NB-2 adsorbé est presque atteint pour $r = 1,5$ et qu'introduire davantage de ZnO NB-2 dans le mélange ($r > 1,5$) n'augmente que très légèrement l'absorbance après lavage, conduisant simplement à une augmentation de la population en ZnO NBs non directement adsorbés sur les SiO₂ NPs. En outre, l'absorbance des mélanges après lavage n'est que légèrement inférieure à celles des mélanges avant lavage, pour r compris entre 0,5 et 1,5. La valeur $r = 1,5$ correspond donc à la limite d'adsorption des

ZnO NBs sur la silice et, en deçà de cette valeur, la plupart des particules de ZnO sont adsorbées sur la surface de la silice. La constante d'adsorption de ZnO NBs sur la silice est donc forte.

Le mélange de SiO₂ NPs et ZnO NB-2 avec $r = 1$ a été observé par MET. La Figure 4.39 montre des clichés obtenus : alors que, avec un large excès de ZnO NB-2 ($r = 3$) au sein du mélange, les hétéroagrégats formés sont très homogènes (Figure 4.36), quand la quantité massique de ZnO NB-2 est déficiente ($r = 1$), les composites sont beaucoup moins homogènes avec des SiO₂ NPs qui ont (1) quelques nanobâtonnets, (2) aucun ou (3) un grand nombre de ZnO NB-2 adsorbés à leur surface. La raison serait d'ordre cinétique : les ZnO NBs s'adsorbent instantanément et de manière peu réversible sur les premières SiO₂ NPs rencontrées.

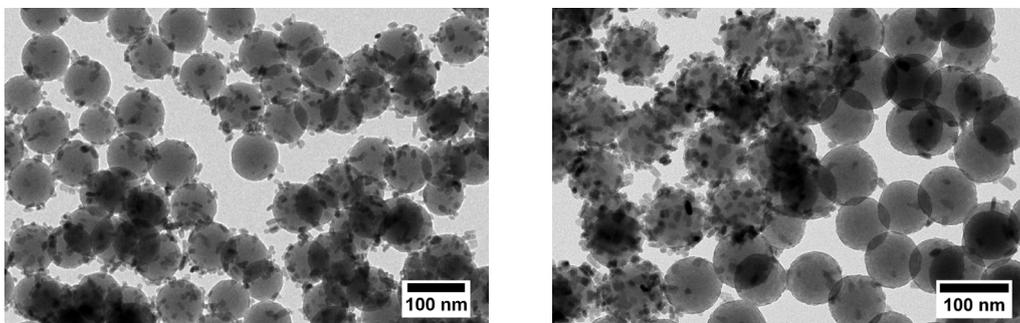


Figure 4.39. Images MET du mélange SiO₂ NPs avec ZnO NB-2 avec $r = 1$.

4.3.1.c. Temps de réaction

Jusqu'à présent le temps d'agitation des mélanges de SiO₂ NPs et ZnO NB-2 était de 2 h, temps choisi arbitrairement. Les évolutions de l'absorbance à 354 nm avec la valeur de r pour trois durées d'agitation (10 min, 2 h et 24 h) sont reportées sur la Figure 4.40. Elles montrent que le taux d'adsorption de ZnO NB-2 à la surface de SiO₂ NPs dépend du temps d'agitation pour $r \geq 1,5$ mais pas pour $r \leq 1$.

En effet, après lavage, l'absorbance des mélanges ayant un $r \leq 1$ ne varie pas lorsque les mélanges sont agités 10 min, 2 h ou 24 h avant lavage ; alors que nous observons un écart conséquent de 17-20% en absorbance pour les mélanges avec $r \geq 1,5$ lorsque ceux-ci sont agités 2 h plutôt que 10 min avant lavage. Agiter ensuite au-delà de 2 h n'influence pas l'absorbance de manière conséquente. Selon les travaux de Lopez-Lopez et al., l'hétérocoagulation de particules de charges opposées évoluent selon le temps à travers trois étapes : (1) formation rapide d'hétérocoagulats avec un certain nombre de particules adsorbées à la surface de l'adsorbant, (2) une adsorption supplémentaire de particules a lieu sur l'adsorbant lorsque les

particules franchit la barrière électrostatique des hétéroagrégats et accède à une surface libre, (3) une légère homoagrégation des hétéroagrégats ou des particules en excès a lieu aux temps longs.¹⁹ L'augmentation plus lente en nanoparticules adsorbées pour un rapport r supérieur à 1 est donc expliquée par l'atteinte d'un équilibre plus difficile en ZnO NBs adsorbés lorsqu'ils commencent à être nombreux à la surface des SiO₂ NPs.

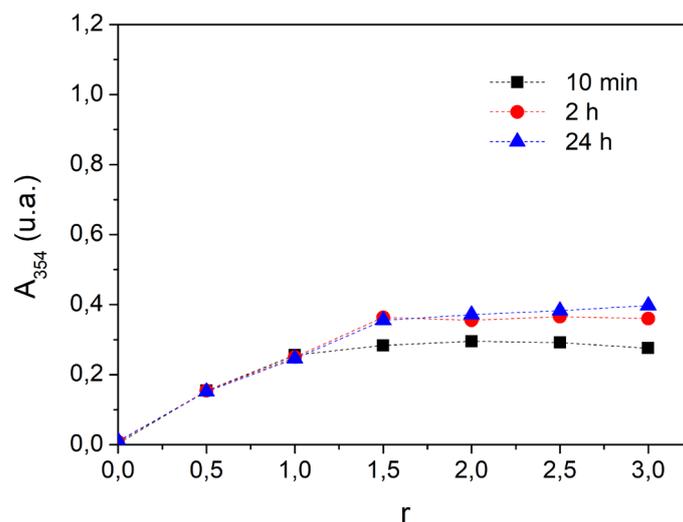


Figure 4.40. Spectres UV-visible après lavage des mélanges agités 10 min, 2 h ou 24 h.

L'inhomogénéité proviendrait principalement d'une cinétique d'hétérocoagulation rapide. Comme l'adsorption d'un maximum de ZnO NBs sur les SiO₂ NPs est souhaité, l'effet de la vitesse d'agitation n'a pas été étudié afin de savoir si sa variation permettrait d'obtenir des hétérocoagulats plus homogènes lorsque $r \leq 1$. Pour toutes les hétérocoagulations ultérieures, un temps d'agitation de 2 h est défini.

4.3.1.d. Adsorption de nanobâtonnets de différents rapports d'aspect

Des ZnO NBs de divers rapports d'aspect (2 ; 3,5 ; 4,5 ; 7,3) ont été obtenus précédemment notés ZnO NB-2, NB-3,5, NB-4,5 et NB-7,3. Il est important de rappeler ici que ces différents rapports d'aspect sont obtenus principalement par allongement des ZnO NBs puisque les longueurs de ces nanobâtonnets sont de 15, 30, 45 et 80 nm, alors que le diamètre des particules de silice est de 78 nm. Hors, comme mentionné plus haut, il est généralement admis que plus les différences en taille des deux composantes de l'hétérocoagulation sont grandes, plus les hétéroagrégats sont homogènes. Avec cette série de ZnO NBs de longueurs bien distinctes, nous pourrions donc vérifier si cette affirmation est exacte dans le cas de l'hétérocoagulation entre SiO₂ NPs et ZnO NBs. Une autre raison qui a motivé ces expériences

d'hétérocoagulation avec des ZnO NBs de différentes longueurs a été de pouvoir contrôler la teneur en ZnO des composites en jouant sur la longueur des nanobâtonnets (en faisant l'hypothèse que des nanobâtonnets plus longs permettront d'atteindre des teneurs plus élevées en ZnO au sein des composites).

Les clichés MET et MEB des composites préparés à partir des ZnO NBs de différents rapports d'aspect sont reportés sur la Figure 4.41. Nous observons sur ces clichés que, alors que la surface de la silice semble bien recouverte par les ZnO NBs pour ZnO NB-2 et ZnO NB-3,5, le recouvrement semble moins homogène pour les ZnO NBs de plus grande taille (ZnO NB-4,3 et ZnO NB-7,3) ; il est donc bien vérifié, avec cette série d'expériences, que lorsque les tailles des ZnO NBs et des SiO₂ NPs deviennent similaires, l'hétérogénéité des agrégats est plus importante. Par ailleurs, le taux de couverture semble plus faible quand le rapport d'aspect des ZnO NB augmente, ce qui est confirmé par l'analyse EDX (Tableau 4.14).

Tableau 4.14. Pourcentage massique (%m) en ZnO dans les différents échantillons de SiO₂@ZnO NBs.

Échantillon	SiO ₂ @ZnO NB-2	SiO ₂ @ZnO NB-3,5	SiO ₂ @ZnO NB-4,3	SiO ₂ @ZnO NB-7,3
%m de ZnO (%)	37 ± 6	33 ± 5	36 ± 9	30 ± 18

Ajouté à cela, les ZnO NBs semblent s'adsorber sur la surface de la silice par leurs faces latérales et non par leurs extrémités (cela est surtout visible sur les clichés MET et MEB des échantillons préparés à partir des ZnO NBs les plus longs (Figure 4.41, parties d et e). Une adsorption préférentielle par les faces latérales (faces {100} apolaires, plutôt que par les extrémités ayant des faces {001} polaire) n'est pas vraiment attendue mais pourrait s'expliquer par le fait que l'hétérocoagulation n'a pas pu être réalisée en phase aqueuse. Une autre explication possible est la plus grande surface des faces latérales par rapport à celle des extrémités et une présence de sites insaturés Zn²⁺ plus accessibles.

Bien que l'utilisation de ZnO NBs à plus haut rapport d'aspect pour l'hétérocoagulation soit souhaitable puisque, comme vu précédemment, l'activité photocatalytique augmente avec le rapport d'aspect, l'adsorption principalement par les faces latérales des ZnO NBs ne permet pas d'augmenter la teneur en ZnO en utilisant des ZnO NBs plus grands et semble conduire à des échantillons un peu moins homogènes.

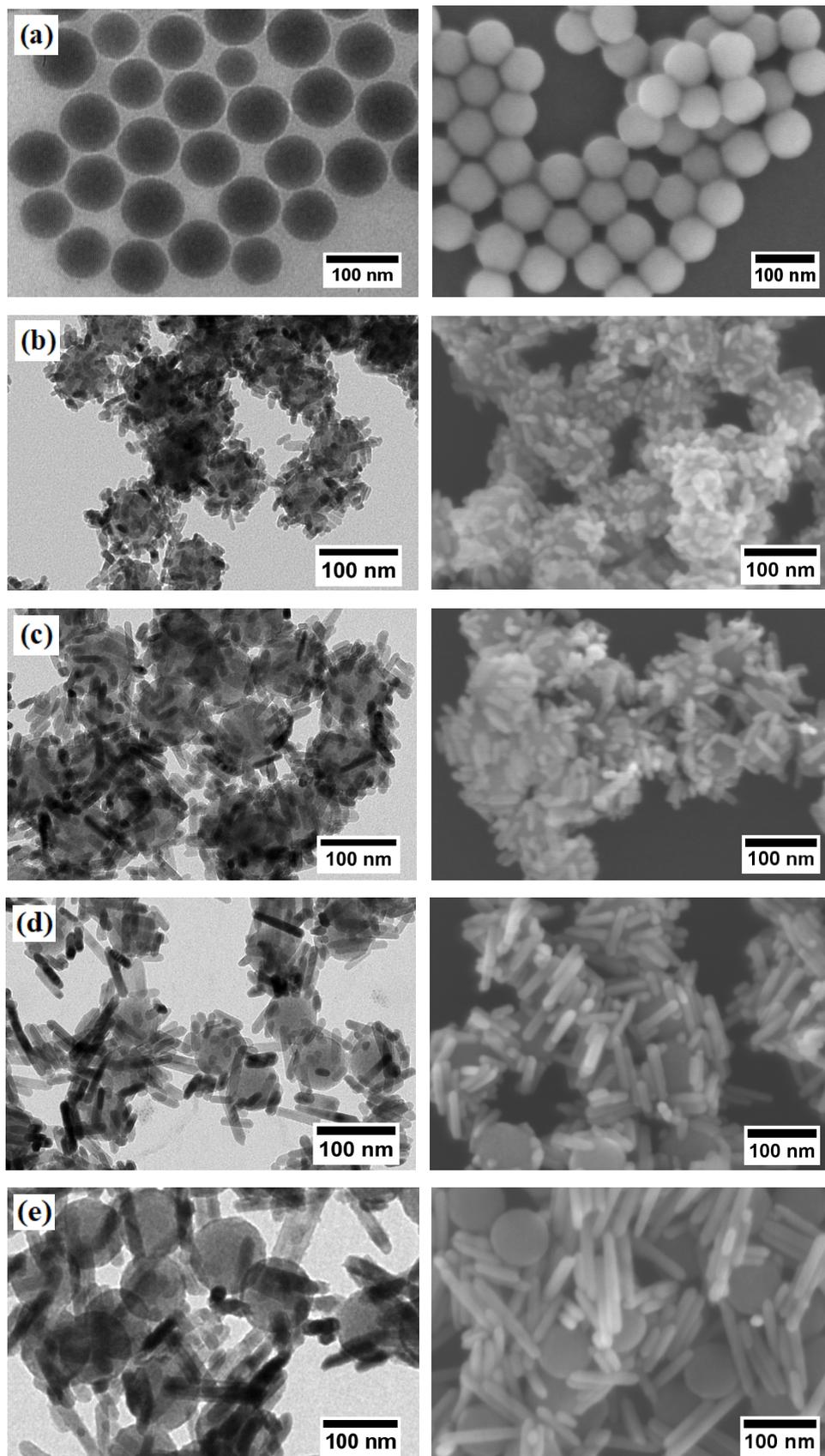


Figure 4.41. Images MET et MEB des échantillons après lavage de : (a) SiO_2 NPs, (b) $\text{SiO}_2@ZnO$ NB-2, (c) $\text{SiO}_2@ZnO$ NB-3,5, (d) $\text{SiO}_2@ZnO$ NB-4,3, (e) $\text{SiO}_2@ZnO$ NB-7,3.

Les mesures de DLS sur les solutions éthanoliques de $\text{SiO}_2@ZnO$ NBs (Figure 4.42) permettent de confirmer la bonne stabilité colloïdale des suspensions. Une augmentation du diamètre solvodynamique est également observée, à mesure que des nanobâtonnets de plus haut rapport d'aspect sont adsorbés. Les diamètres solvodynamiques de ces composites (de 188 nm à 360 nm) sont un peu plus élevés qu'attendu, ce qui pourrait traduire une agglomération modérée.

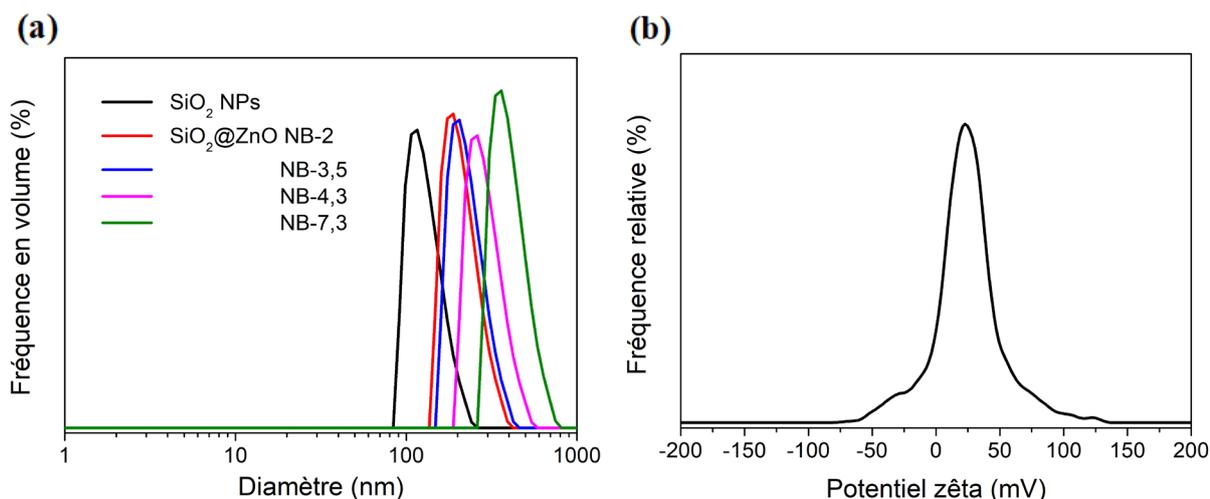


Figure 4.42. (a) Mesures DLS des différents échantillons $\text{SiO}_2@ZnO$ NBs après lavage et redispersés dans l'eau à pH 7,1 et (b) mesure de potentiel zêta de $\text{SiO}_2@ZnO$ NB-2 dans l'eau à pH 7,1. Solutions à une concentration en nanoparticules de 0,1 mg/mL.

Une seule des mesures de potentiel zêta est reportée dans la Figure 4.42b. La valeur de potentiel zêta mesurée des différents échantillons dans l'eau est positive (ζ autour de +20 mV) et similaire à celle du potentiel zêta des ZnO NBs seuls. Cela confirme que la formation des composites $\text{SiO}_2@ZnO$ et leur potentiel zêta ne varie pas selon le rapport d'aspect des ZnO NBs adsorbés. À noter que, pour les expériences préliminaires d'hétérocoagulation réalisées à partir de ZnO NB-2, les analyses DLS et potentiel zêta pour cet échantillon avaient conduit à des valeurs nettement différentes (diamètre hydrodynamique autour de 400 nm et potentiel zêta de +10 mV) qui traduisaient un degré d'agglomération plus important des composites. Il est probable, compte tenu des valeurs cohérentes entre elles de cette série d'expériences, que les valeurs obtenues lors des expériences préalables soient dues à un problème dans la préparation de l'échantillon pour les mesures de DLS et de potentiel zêta.

Les diffractogrammes de la silice et des hétéroagrégats sont présentés sur la Figure 4.43. Les diffractogrammes des nanocomposites (Figure 4.43-droite) permettent de confirmer que,

après hétérocoagulation, la phase cristalline wurtzite des ZnO NBs est bien préservée. Par ailleurs, nous ne distinguons pas sur ces diffractogrammes de pic correspondant à la silice : en effet, les SiO₂ NPs étant amorphes, leur diffractogramme (Figure 4.43-gauche) ne possède pas de pics caractéristiques, hormis la présence d'une bosse large et très peu intense entre 15 et 40°.

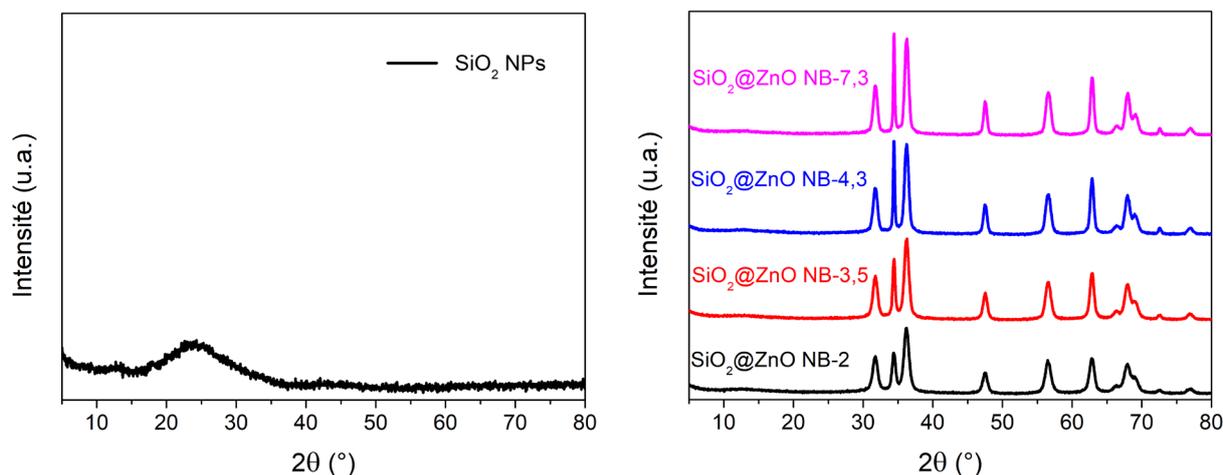


Figure 4.43. Diffractogrammes des SiO₂ NPs (à gauche) et des échantillons obtenus par hétérocoagulation de SiO₂ NPs avec différents ZnO NBs (à droite).

Les tailles de cristallites de ZnO au sein des SiO₂@ZnO NBs ont été calculées à partir de l'équation de Scherrer. Le Tableau 4.15 regroupe les valeurs déterminées pour les SiO₂@ZnO NBs ainsi que pour les ZnO NBs seuls. Il n'y a pas de différence significative en termes de taille des cristallites avant et après hétérocoagulation. Ainsi, l'adsorption des ZnO NBs sur silice ne provoque pas une modification de la cristallinité du ZnO.

Tableau 4.15. Tailles de cristallites de ZnO au sein des différents échantillons de SiO₂@ZnO NBs, comparés à celles des ZnO NBs. Écarts-types déterminés sur trois séries d'échantillons.

Orientation	(100)	(002)	(101)
NB-2	8 ± 1	17 ± 4	9 ± 1
SiO₂@ZnO NB-2	9 ± 1	17 ± 4	8 ± 1
NB-3,5	8 ± 1	25 ± 4	9 ± 1
SiO₂@ZnO NB-3,5	9 ± 1	24 ± 3	9 ± 1
NB-4,3	10 ± 2	36 ± 5	12 ± 2
SiO₂@ZnO NB-4,3	10 ± 1	37 ± 2	11 ± 1
NB-7,3	11 ± 1	44 ± 6	12 ± 1
SiO₂@ZnO NB-7,3	11 ± 1	42 ± 4	12 ± 1

4.3.2. Propriétés optiques des hétéroagrégats obtenus

Il a été vu précédemment (Tableau 4.14 page 230) que le pourcentage massique en ZnO dans les différents $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NBs est autour de 35% ($\pm 5-9\%$), sauf pour $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NB-7,3 dont la teneur en ZnO est plus hétérogène et semble plus faible ($30 \pm 18\%$). Les spectres UV-visible de la Figure 4.44 confirment la teneur plus faible en ZnO pour le composite $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NB-7,3 qui sera donc écarté des caractérisations suivantes.

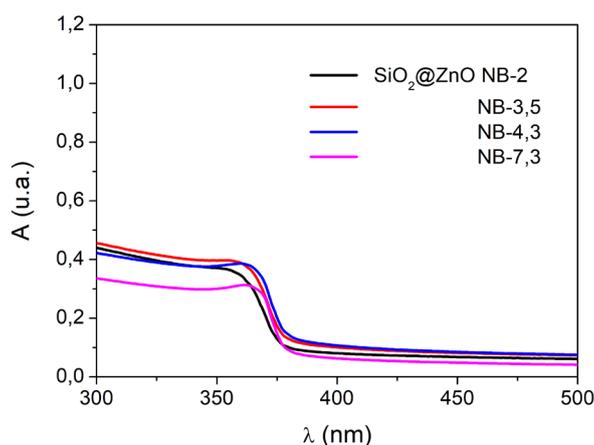


Figure 4.44. Spectres UV-visible des différents hétéroagrégats $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NBs, dispersées dans l'éthanol à une concentration de 0,1 mg/mL.

Au vu de la conservation de la cristallinité et de la taille des cristallites des ZnO NBs après hétérocoagulation, il est attendu que les longueurs d'onde d'absorption maximale et le gap d'énergie des divers échantillons de $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NBs soient identiques aux ZnO NBs correspondants. Cela est bien le cas comme l'indique les valeurs reportées dans le Tableau 4.16.

Tableau 4.16. Longueurs d'onde d'absorption maximale λ_{max} et gap d'énergie E_g des $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NBs comparés aux ZnO NBs.

	λ_{max} (nm)	E_g (eV)
NB-2	354 ± 2	$3,33 \pm 0,02$
$\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NB-2	354 ± 3	$3,33 \pm 0,03$
NB-3,5	357 ± 3	$3,30 \pm 0,03$
$\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NB-3,5	356 ± 3	$3,31 \pm 0,03$
NB-4,3	361 ± 3	$3,28 \pm 0,03$
$\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NB-4,3	360 ± 3	$3,28 \pm 0,02$

4.3.3. Propriétés électroniques

Pour avoir une meilleure compréhension de la dynamique des porteurs de charge, les hétéroagrégats $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NB-2, NB-3,5 et NB-4,3 ont été caractérisés par TRMC. Il a tout d'abord été vérifié que les SiO_2 NPs, n'étant pas des semi-conducteurs, ne développent pas de porteurs de charge sous irradiation de lumière (signal plat quelle que soit la longueur d'onde d'excitation, Figure 4.45). De plus, les hétéroagrégats $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NBs ne présentent pas de formation de porteurs de charge sous irradiation proche IR à 792 nm et 976 nm (Figure 4.46).

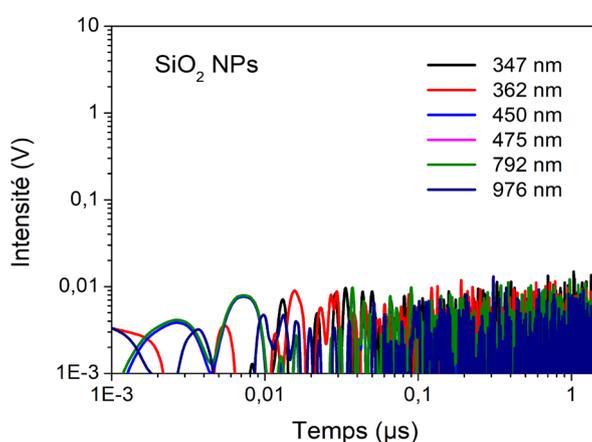


Figure 4.45. Mesures de TRMC des SiO_2 NPs sous différentes longueurs d'onde d'excitation.

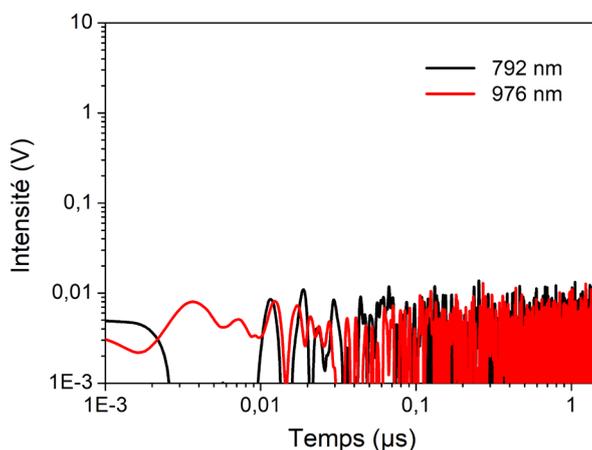


Figure 4.46. Exemples de mesures de TRMC de $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NBs sous irradiation à 792 nm et 976 nm.

Ensuite, les hétéroagrégats $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NBs ont été excités sous irradiation à 347 nm, 362 nm, 450 nm et 475 nm, les principales longueurs d'onde d'émission des UCNPs. Les chronogrammes obtenus sont présentés dans la Figure 4.47 (les chronogrammes des ZnO NBs seuls ont été reportés précédemment sur la Figure 4.24 page 211). Une analyse qualitative de cette figure indique que plus le rapport d'aspect des ZnO NBs adsorbés augmente,

plus la formation de porteurs de charge est importante dans la mesure où l'intensité maximale I_{\max}/n_{hv} augmente, quelle que soit la longueur d'onde incidente choisie. Les tendances observées sous excitation UV ou visible pour les ZnO NBs seuls se retrouvent donc pour les hétéroagrégats $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NBs.

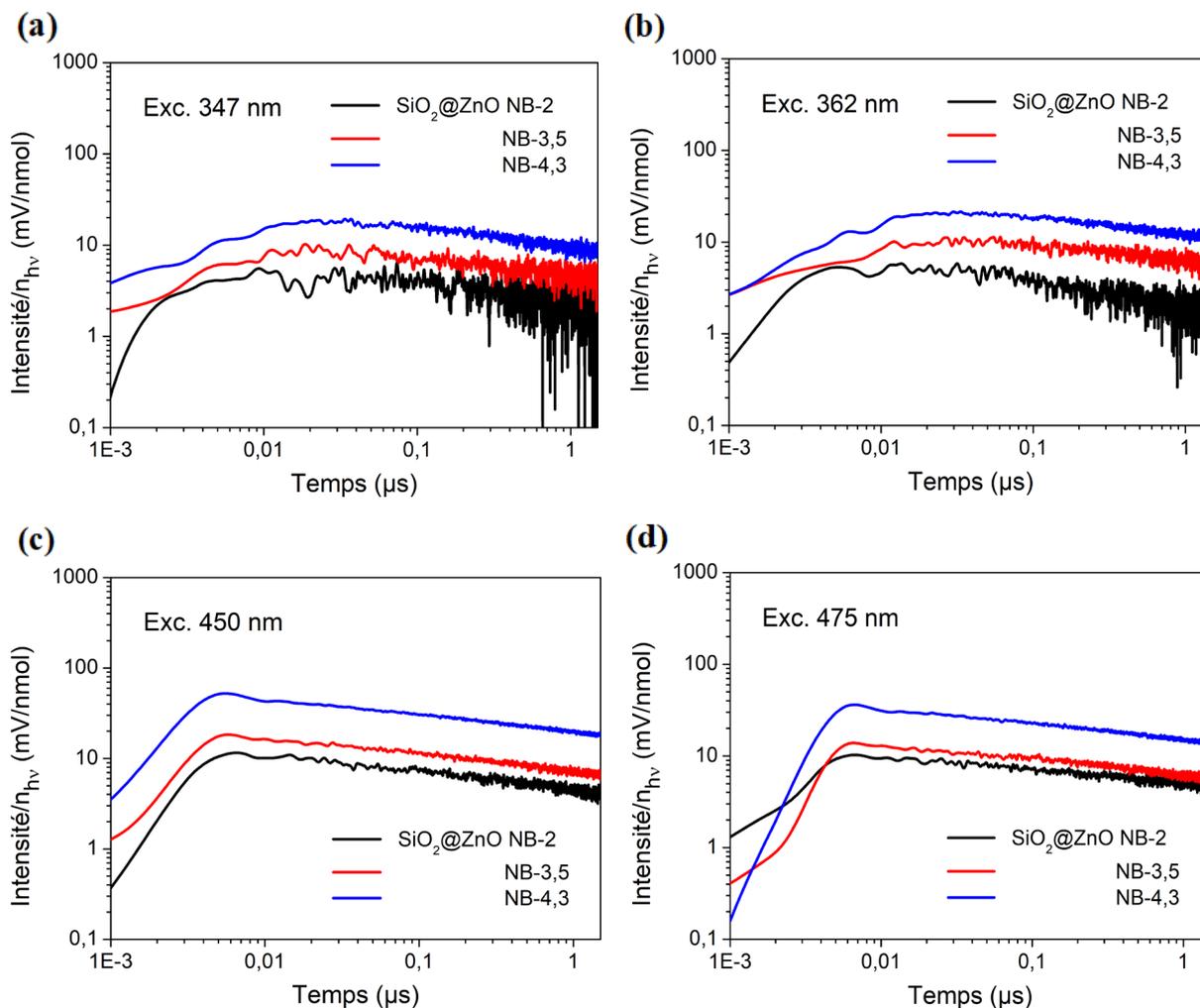


Figure 4.47. Mesures de TRMC des $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NBs, sous une excitation à : (a) 347 nm, (b) 362 nm, (c) 450 nm et (d) 475 nm.

Les valeurs de I_{\max}/n_{hv} des $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NBs et des ZnO NBs sont reportées dans le Tableau 4.17. Elles ne sont que qualitativement comparées car les valeurs d'intensité maximales sont dépendantes de multiples facteurs et difficiles à déterminer dans certains cas. Globalement l'intensité I_{\max}/n_{hv} est plus faible pour les $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NBs que pour les ZnO NBs correspondant quelle que soit la longueur d'onde d'excitation, car le pourcentage massique de ZnO est plus faible au sein des $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NBs que des ZnO seuls.

Tableau 4.17. Valeurs de I_{max}/n_{hv} extraites des chronogrammes de TRMC concernant les différents $SiO_2@ZnO$ NBs et ZnO NBs respectifs.

λ (nm)	I_{max}/n_{hv} (mV/nmol)					
	NB-2	$SiO_2@ZnO$ NB-2	NB-3,5	$SiO_2@ZnO$ NB-3,5	NB-4,3	$SiO_2@ZnO$ NB-4,3
347	8 ± 1	6 ± 1	16 ± 1	10 ± 1	20 ± 1	17 ± 1
362	9 ± 2	6 ± 1	16 ± 1	9 ± 1	20 ± 1	19 ± 1
450	25 ± 2	12 ± 1	57 ± 2	19 ± 1	98 ± 4	51 ± 1
475	21 ± 1	10 ± 1	52 ± 1	12 ± 1	89 ± 1	36 ± 1

Ensuite, il a précédemment été vu que la vitesse de décroissance des signaux TRMC est indépendante du rapport d'aspect des ZnO NBs. Par comparaison de valeurs de I_{40ns}/I_{max} représentatives de la recombinaison aux temps courts (après 40 ns) des porteurs de charge (Tableau 4.18), il est remarqué que globalement, cette recombinaison des porteurs de charge au sein des ZnO NBs adsorbés sur SiO_2 NPs ne varie pas significativement par rapport aux ZnO seuls (valeurs autour de 0,8).

Tableau 4.18. Valeurs de I_{40ns}/I_{max} extraites des chronogrammes de TRMC concernant les différents $SiO_2@ZnO$ NBs et ZnO NBs respectifs.

λ (nm)	I_{40ns}/I_{max}					
	NB-2	$SiO_2@ZnO$ NB-2	NB-3,5	$SiO_2@ZnO$ NB-3,5	NB-4,3	$SiO_2@ZnO$ NB-4,3
347	$0,79 \pm 0,03$	$0,85 \pm 0,05$	$0,83 \pm 0,03$	$0,80 \pm 0,03$	$0,82 \pm 0,04$	$0,90 \pm 0,05$
362	$0,77 \pm 0,05$	$0,81 \pm 0,02$	$0,75 \pm 0,01$	$0,81 \pm 0,01$	$0,84 \pm 0,01$	$0,90 \pm 0,05$
450	$0,77 \pm 0,01$	$0,75 \pm 0,02$	$0,74 \pm 0,01$	$0,73 \pm 0,01$	$0,84 \pm 0,04$	$0,73 \pm 0,05$
475	$0,78 \pm 0,01$	$0,74 \pm 0,02$	$0,79 \pm 0,01$	$0,78 \pm 0,02$	$0,86 \pm 0,01$	$0,72 \pm 0,02$

Les valeurs de k_D sont, quant à elles, représentatives de la cinétique de recombinaison des porteurs de charge aux temps longs (> 200 ns). À l'image de ce qui a été observé pour les ZnO NBs seuls, il est constaté que les valeurs de k_D sont autour de 0,2, quel que soit l'échantillon de $SiO_2@ZnO$ NBs.

Tableau 4.19. Valeurs de k_D extraites des chronogrammes de TRMC concernant les différents ZnO NBs.

λ (nm)	k_D					
	NB-2	SiO ₂ @ZnO NB-2	NB-3,5	SiO ₂ @ZnO NB-3,5	NB-4,3	SiO ₂ @ZnO NB-4,3
347	0,23 *	0,25 *	0,23 *	0,19 *	0,23 ± 0,01	0,26 ± 0,03
362	0,23 *	0,24 *	0,23 *	0,24 *	0,23 ± 0,01	0,24 ± 0,02
450	0,18 ± 0,01	0,21 ± 0,01	0,18 ± 0,01	0,20 ± 0,01	0,17 ± 0,01	0,20 ± 0,01
475	0,18 ± 0,01	0,18 ± 0,01	0,18 ± 0,01	0,20 ± 0,01	0,17 ± 0,01	0,19 ± 0,01

* Valeurs approximatives car le coefficient de détermination est inférieur à 0,6. Pour les autres valeurs, le coefficient est supérieur à 0,85.

L'adsorption des ZnO NBs à la surface de silice ne semble pas influencer de manière significative leurs propriétés électroniques et la dynamique des porteurs de charge. De plus, il semble préférable d'utiliser les ZnO NBs de plus haut rapport d'aspect afin de maximiser la formation de porteurs de charge.

4.3.4. Propriétés photocatalytiques

La formation de porteurs de charge, sous irradiation UV ou visible ayant été confirmée pour les échantillons de SiO₂@ZnO NBs, des mesures d'activité catalytique ont été réalisées. Tout comme pour le cas des ZnO NBs seuls, ces mesures (dégradation de Rhodamine B) ont uniquement pu être réalisées sous illumination UV à 365 nm.

La Figure 4.48 montre les tests photocatalytiques de décoloration de la Rhodamine B réalisés en présence de SiO₂ NPs ou de différents SiO₂@ZnO NBs (les tests photocatalytiques sur ZnO NBs seuls ont été reportés précédemment -voir Figure 4.26, page 215-). Les courbes présentées sont la résultante d'une moyenne sur trois tests impliquant trois séries de SiO₂@ZnO NBs. À noter que les barres d'erreur ne sont pas indiquées pour plus de lisibilité (écarts à la moyenne entre 5 et 10%). En présence de SiO₂ NPs, il est clairement constaté que la décoloration de la solution de Rhodamine B n'a pas lieu, pas même par adsorption sur la silice. L'adsorption de la Rhodamine B sur les SiO₂@ZnO NBs est par ailleurs négligeable. La décoloration constatée en présence des hétéroagrégats est donc seulement due à leur activité photocatalytique. De plus, plus le rapport d'aspect des ZnO NBs adsorbés sur les SiO₂ NPs

augmente, meilleure est l'activité photocatalytique des hétéroagrégats qui en résultent, ce qui est cohérents avec les dynamiques de porteurs de charge précédemment déterminées.

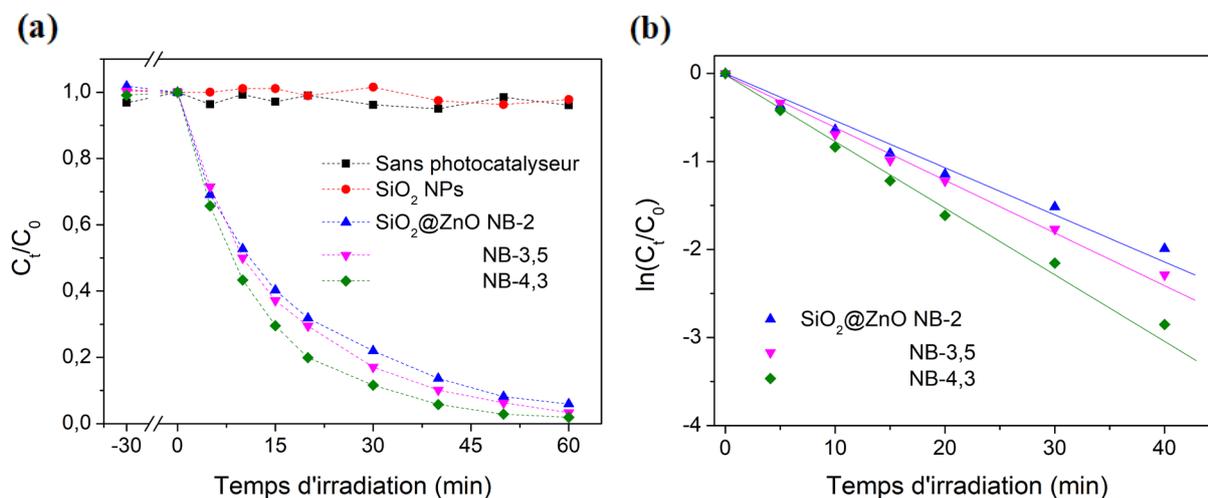


Figure 4.48. (a) Variation de la concentration en Rhodamine B dans l'eau en fonction du temps, en présence de SiO₂ NPs ou de SiO₂@ZnO NBs et (b) cinétique de décoloration de la solution de Rhodamine B, initialement présente à une concentration 50 ppm. Les photocatalyseurs sont introduits de manière à avoir une concentration en ZnO de 0,5 mg/mL et le pH du mélange est initialement fixé à 7,3. Tests photocatalytiques sous une excitation UV à 365 nm.

Les constantes cinétiques apparentes associées aux SiO₂@ZnO NBs sont comparées à celles des ZnO NBs correspondants dans le Tableau 4.20.

Tableau 4.20. Constante cinétique apparente k_{app} déterminée pour les différents SiO₂@ZnO NBs et ZnO NBs.

Échantillon	ZnO NB-2	SiO ₂ @ZnO NB-2	NB-3,5	SiO ₂ @ZnO NB-3,5	NB-4,3	SiO ₂ @ZnO NB-4,3
k_{app} (min ⁻¹)	0,041 ± 0,004	0,055 ± 0,005	0,052 ± 0,007	0,061 ± 0,003	0,060 ± 0,002	0,076 ± 0,002

Nous observons que les constantes cinétiques apparentes des SiO₂@ZnO NBs sont toutes supérieures à celles des ZnO NBs correspondants alors que tous les tests ont été réalisés avec une concentration en SiO₂@ZnO correspondant à une concentration en ZnO identique à celle utilisée pour les ZnO NBs seuls (0,5 mg/mL). Pour expliquer cela, en tenant compte du fait que les propriétés électroniques des hétéroagrégats SiO₂@ZnO NBs sont identiques aux ZnO NBs dont ils résultent, il se pourrait que les ZnO NBs adsorbés sur SiO₂ NPs exposent plus de surface que les ZnO NBs seuls puisque ces derniers s'agrègent dans l'eau à pH 7.

4.3.5. Bilan intermédiaire

Une hétérocoagulation homogène des ZnO NBs sur SiO₂ NPs a été réalisée en mélangeant une dispersion de SiO₂ NPs dans l'éthanol, un milieu où elles sont stables, à une dispersion de ZnO NBs dans MeOH/CHCl₃ 4:1 (v/v). Une approche similaire utilisant l'eau comme milieu de dispersion des SiO₂ NPs a également été entreprise mais a été abandonnée parce qu'elle conduit à une homoagrégation des ZnO NBs et des SiO₂ NPs, du fait de l'immiscibilité eau/chloroforme.

L'adsorption des ZnO NBs est rapide (supposée instantanée après mélange des nanobâtonnets avec les SiO₂ NPs). Cependant, maintenir la suspension sous agitation pendant quelques heures après mélange permet d'atteindre un équilibre en ZnO NBs adsorbés légèrement supérieur (de ~ 20% par spectroscopie UV-visible). Les images de MEB, permettent d'établir que la surface des SiO₂ NPs n'est pas complètement recouverte par les ZnO NBs, probablement du fait de la répulsion électrostatique entre nanobâtonnets à la surface de silice. Les clichés MET et MEB permettent également d'établir que les ZnO NBs s'adsorbent sur la silice par leurs faces latérales plutôt que par leurs extrémités. Ce mode d'adsorption limite fortement le pourcentage massique en ZnO au sein des SiO₂@ZnO NBs (~ 35%) et, en particulier, ne permet pas d'accroître la teneur en ZnO des composites en augmentant la longueur des ZnO NBs. C'est même l'effet inverse qui est observé : les composites préparés avec les ZnO NBs les plus longs sont aussi les moins homogènes et ceux présentant la teneur en ZnO la plus faible.

Une fois les hétéroagrégats obtenus, les propriétés morphologiques et optiques des ZnO NBs adsorbés sur SiO₂ NPs sont conservées : la cristallinité (DRX), le gap d'énergie (spectroscopie UV-visible) et les propriétés électroniques (TRMC) ne changent pas après adsorption. Pour toutes ces raisons, les propriétés photocatalytiques des ZnO NBs sont conservées après leur adsorption sur SiO₂ NPs ; elles semblent même légèrement améliorées mais ce dernier point reste à confirmer.

Partie 4

Formation de l'enrobage de ZnO par voie hydrothermale assistée par micro-ondes

Dans la partie précédente, il a été constaté que le pourcentage massique en ZnO est limité à 30-35% massique au sein des composites SiO₂@ZnO NBs formés par hétéroagrégation de ZnO NBs sur SiO₂ NBs. Pour aller au-delà de cette teneur en ZnO, une autre voie de synthèse de composites SiO₂@ZnO a été explorée : la voie hydrothermale assistée par micro-ondes. L'utilisation d'un mode de chauffage micro-ondes (plutôt qu'un mode de chauffage conventionnel par convection dans une étuve) pour la synthèse hydrothermale de matériaux inorganiques présente l'avantage de synthétiser plus rapidement, de manière plus homogène et souvent avec un meilleur rendement les matériaux désirés.

La méthode de synthèse utilisée dans cette partie s'inspire des travaux de Yang et al.²⁰ réalisés sur des microparticules de Fe₃O₄@SiO₂ (diamètres ~ 600-800 nm) mais avec plusieurs modifications : dans les travaux de Yang et al., les germes de ZnO sont formés directement en présence des particules enrobées de silice avec un protocole un peu différent. Dans notre cas, en suivant ce protocole, il n'a pas été possible de produire des SiO₂ NPs avec une couverture régulière en germes de ZnO. Cela pourrait être dû à la différence de taille entre les microparticules de Fe₃O₄@SiO₂ (diamètres ~ 600-800 nm) utilisées par Wang et al. et les SiO₂ NPs de 67 nm utilisées dans ce projet. Sur la base des expériences précédentes ayant recours à l'hétérocoagulation, la synthèse des SiO₂@ZnO par voie hydrothermale assistée par micro-ondes a donc été réalisée en trois étapes successives : (1) synthèse des ZnO NPs comme décrit précédemment, (2) dépôt sur la surface des SiO₂ NPs par hétérocoagulation suivi d'une centrifugation pour éliminer les germes non adsorbés sur la surface de la silice puis (3) croissance des germes par un traitement hydrothermal en présence de précurseurs de ZnO. Les étapes de la synthèse sont représentées dans la Figure 4.49 et les conditions expérimentales décrites dans la sous-partie 2.2.3.d page 120.

Une autre différence entre le protocole publié par Wang et al. et celui optimisé pour cette étude est que les conditions du traitement hydrothermal micro-ondes, telles que décrites par Wang et al., ne peuvent pas être reproduites facilement puisque leurs expériences ont été réalisées dans un four micro-ondes « conventionnel » et que les seules indications qui sont fournies sont le réglage de puissance (550W) et la durée du chauffage (15 min). Rappelons ici qu'un four micro-ondes conventionnel chauffe par intermittence (en tout ou rien) ; il nous aurait donc fallu connaître non seulement le réglage de puissance et la durée mais aussi la puissance totale et la durée de chaque cycle de chauffe pour pouvoir reproduire la synthèse telle quelle ou, au moins, évaluer la température finale ainsi que la vitesse de montée en température pour développer une synthèse dans des conditions analogues mais en utilisant un four micro-ondes de laboratoire. Nous avons donc fait l'hypothèse que la température de plateau correspondait au point d'ébullition de l'eau et la plupart des synthèses ont été réalisées avec une durée de traitement hydrothermal de 1 h, pour être certain d'atteindre le rendement maximal en ZnO.

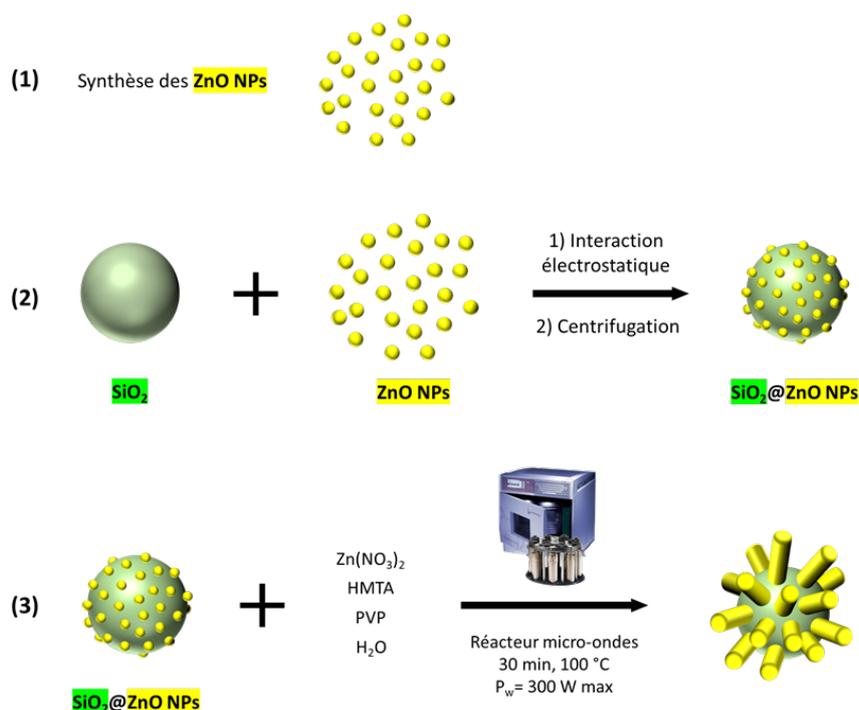


Figure 4.49. Étapes de la synthèse par voie hydrothermale assistée par micro-ondes de SiO₂@ZnO.

4.4.1. Optimisation des conditions de synthèse

L'optimisation du protocole a uniquement porté sur la troisième étape de la synthèse. Lors de cette étape, un mélange aqueux d'hexaméthylènetétramine (HMTA), de nitrate de zinc,

de polyvinylpyrrolidone (PVP) 40 000 g/mol et des SiO₂ NPs possédant des germes de ZnO à leurs surfaces (SiO₂@ZnO NPs) est transféré dans l'autoclave d'un four micro-ondes Synthos 3000 d'Anton Paar pour être irradié pendant un certain temps sous agitation moyenne et une puissance maximale d'irradiation de 300 W, la température de consigne est fixée à 100°C et la vitesse de montée en température à 19°C/min.

L'optimisation de l'enrobage de ZnO a été faite sur SiO₂ NPs de diamètre 67nm (pour les mêmes raisons que l'optimisation de l'hétérocoagulation de ZnO NBs sur SiO₂ NPs) et sa transposition aux UCNP@SiO₂ sera traitée dans le prochain chapitre. Pour cette étape d'optimisation, l'influence de plusieurs paramètres a été étudiée comme la présence de germes de ZnO sur la surface des particules de silice, les réactifs et leur concentration, le pH de la solution ainsi que la durée de la synthèse.

4.4.1.a. Rôle des germes sur la surface de silice

Pour évaluer l'importance du dépôt préalable de germes de ZnO sur la surface de silice dans la préparation de SiO₂@ZnO, l'utilisation de SiO₂ NPs sans germes a été comparée à celles de SiO₂ NPs avec différents teneurs en germes (SiO₂@ZnO NPs). Les concentrations initiales en SiO₂ NPs ou en SiO₂@ZnO NPs sont de 0,5 mg/mL dans un volume de solution aqueuse de 100 mL. À noter que dans cette étude, le temps de réaction dans le réacteur micro-ondes a été fixé à 1 h (Tableau 4.21).

Tableau 4.21. Conditions de l'enrobage de SiO₂@ZnO NPs par voie hydrothermale assistée par micro-ondes.

C(SiO ₂ NPs) ou C(SiO ₂ @ZnO NPs) (mg/mL)	C(Zn(NO ₃) ₂) (mM)	C(HMTA) (mM)	C(PVP) (μM)
0,5	8	8	81

Yang et al. réalisent le dépôt de germes de ZnO sur silice par synthèse directe de ces germes à la surface des SiO₂ NPs.²⁰ Comme cette approche ne donnait pas de résultats satisfaisants dans notre cas, il a donc été choisi de réaliser cette étape par hétérocoagulation de ZnO NPs (ces dernières étant synthétisées par la méthode décrite dans le Chapitre 2 au sein de la sous-partie 2.2.3.b page 117) avec les SiO₂ NPs (le protocole d'hétérocoagulation, similaire à celui utilisé pour la préparation des SiO₂@ZnO NB décrits précédemment, est détaillé dans

la sous-partie 2.2.3.d page 120). Des pourcentages massiques de ZnO bien distincts (17, 40 et 55 %, déterminés par MET-EDX) ont été introduits au sein SiO₂@ZnO NPs, en variant le rapport en masse $r = m_{\text{ZnO}}/m_{\text{SiO}_2}$ (Tableau 4.22). À noter que la teneur maximale en ZnO des SiO₂@ZnO NPs est significativement plus élevée que celles atteintes par hétérocoagulation entre SiO₂ NPs et ZnO NBs (au plus 35%). Cela vient, en partie, du fait que cette synthèse a été réalisée en utilisant des SiO₂ NPs plus petites que celles utilisées pour le chapitre consacré à l'hétérocoagulation (67 nm contre 79 nm) mais ce résultat tend aussi à confirmer que, comme indiqué précédemment, plus la différence de taille entre les deux composantes de l'hétérocoagulation est importante, meilleure est la teneur en ZnO.

Tableau 4.22. Pourcentage massique (%m par MET-EDX) en ZnO dans SiO₂@ZnO NPs avec une teneur en germes de ZnO faible, moyenne ou haute.

	Sans germes	Teneur faible en germes	Teneur moyenne	Teneur Haute
Rapport en masse r	0	0,2	1	3
%m en ZnO (%)	0	17 ± 3	40 ± 6	55 ± 8

Les clichés MET des SiO₂@ZnO NPs ainsi que des composites formés à partir de ces particules sont présentés sur la Figure 4.50. Il est observé que, si les SiO₂ NPs ne possèdent pas de germes de ZnO à leur surface, la croissance des particules de ZnO n'a pas lieu à la surface de la silice mais en solution et conduit à la formation de microparticules de ZnO (Figure 4.50, a et i). De plus, il semble y avoir une teneur optimale en germes de ZnO adsorbés à la surface de SiO₂ NPs : en effet, lorsque le nombre de germes est faible, la croissance de ZnO n'est que partiellement orientée vers la surface de silice et, en plus des composites désirés, à l'image de ce qui est remarqué dans le cas précédent, des microparticules de ZnO sont formées (Figure 4.50, b et ii).

Si, par contre, nous partons d'une particule de silice recouverte d'une forte densité de germes de ZnO, une importante polydispersité est constatée (Figure 4.50, d et iv) puisqu'il est observé, en plus des composites désirés, des particules de ZnO d'assez grande taille. Une explication possible à ce phénomène serait qu'une partie des germes de ZnO se sont désorbés de la surface de SiO₂ NPs, et ont servi de points de germination pour les grandes particules de ZnO isolées.

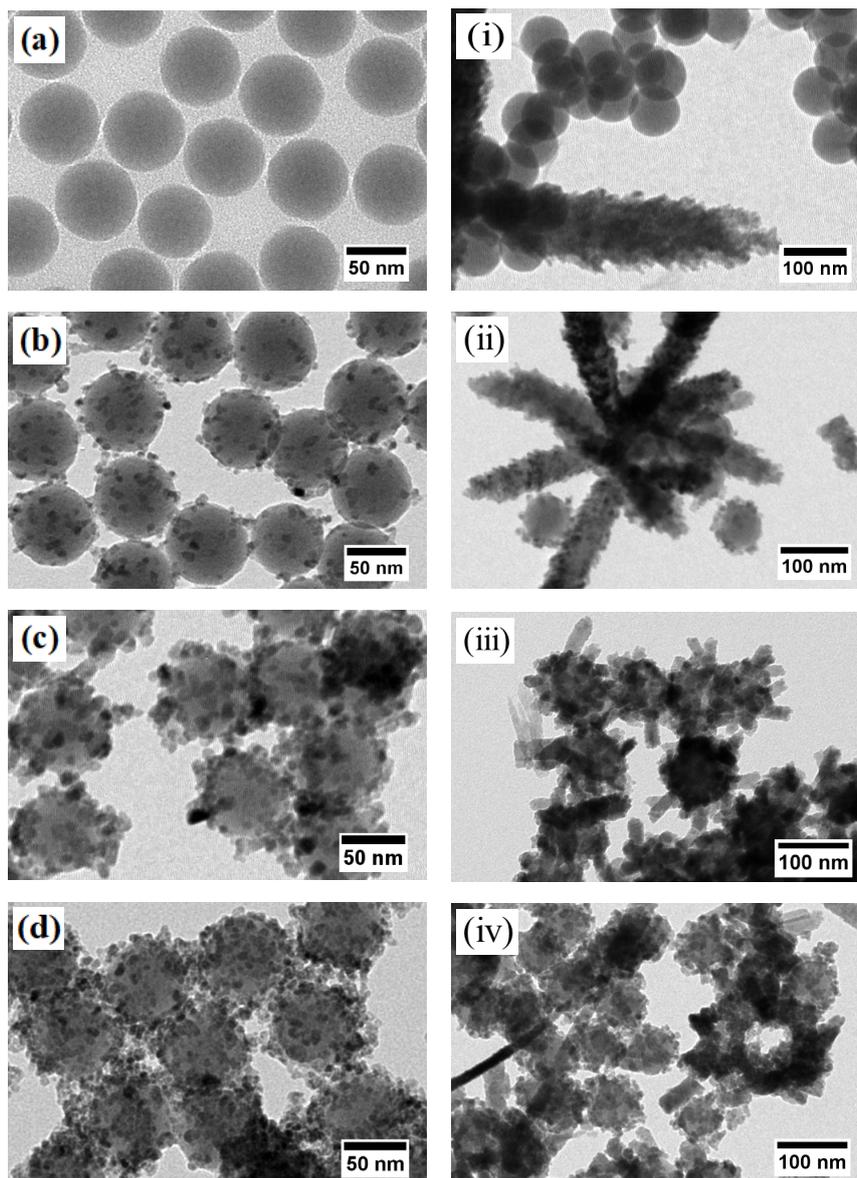
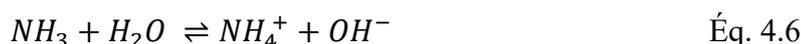
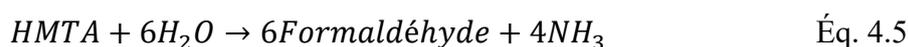


Figure 4.50. (a) SiO₂ NPs et (i) produit de synthèse obtenu, même chose pour (b, ii) SiO₂ NPs avec faible teneur en germes de ZnO, avec (c,iii) teneur moyenne en germes et (d,iv) teneur forte en germes.

Ainsi, c'est seulement dans le cas d'une teneur moyenne en germes de ZnO, que des composites bien homogènes sont obtenus (Figure 4.50, c et iii). Le pourcentage massique en germes de ZnO au sein de SiO₂@ZnO NPs doit donc, non seulement être suffisamment élevé pour orienter la croissance de ZnO sur silice (et ainsi éviter la nucléation homogène), mais aussi ne pas excéder un seuil pour lequel des germes de ZnO pourraient être libérés en solution et servir de germes à des particules de ZnO non supportées. L'adsorption d'une teneur moyenne en germes de ZnO est effectuée par hétérocoagulation à un rapport en masse $r = 1$. Dans les expériences suivantes, ce seront ces SiO₂@ZnO NPs qui seront employés pour enrober les SiO₂ NPs de ZnO.

4.4.1.b. Variation de la concentration en précurseurs

La variation de la concentration en précurseurs a été réalisée afin de moduler le pourcentage massique en ZnO au sein des SiO₂@ZnO. Les concentrations en nitrate de zinc et HMTA, les précurseurs de ZnO, ont été variées simultanément de 2 mM à 16 mM pour synthétiser les SiO₂@ZnO. Le choix de changer simultanément les concentrations en nitrate de zinc et en HMTA est lié à la stœchiométrie en quantité de matière entre le zinc et l'hydroxyde pour former du ZnO. En effet, le ZnO se forme à partir de la déshydratation de deux complexes impliqués dans sa formation : Zn(OH)₂, [Zn(OH)₄]²⁻ et ces deux complexes sont obtenus par réaction entre les Zn²⁺ du nitrate de zinc avec l'hydroxyde résultant de la décomposition de HMTA sous chauffage. D'après les Éq. 4.5 et Éq. 4.6, la décomposition d'une mole de HMTA conduit à la formation de quatre moles d'ammoniaque et donc de quatre moles d'hydroxyde.



Dès lors, pour un rapport molaire de 1 entre nitrate de zinc et HMTA, les hydroxydes sont présents en quantité deux fois plus importante que la stœchiométrie pour former Zn(OH)₂, ou en quantité stœchiométrique pour former [Zn(OH)₄]²⁻ dans le mélange réactionnel.

Le Tableau 4.23 regroupe les informations concernant les conditions de synthèse utilisées dans cette sous-partie. Les différents échantillons obtenus seront dénommés SiO₂@ZnO HT-X, avec X la concentration initiale en nitrate de zinc et en HMTA dans le mélange réactionnel. Les concentrations en SiO₂@ZnO NPs et en PVP sont respectivement de 0,5 mg/mL et 81 µmol/L. Le volume réactionnel est de 100 mL, le temps de réaction est de 1 h.

La plage de concentration en nitrate de zinc et en HMTA a été choisie de façon à vérifier s'il existe une concentration seuil à partir de laquelle le composite est formé (i.e. que les germes de ZnO croissent) et si le pourcentage massique en ZnO au sein du composite synthétisé augmente proportionnellement avec les concentrations en précurseurs.

À noter que, dans ces conditions, le pH du mélange réactionnel ne varie que peu, avant et après irradiation micro-ondes. Les solutions ont un pH de ~ 6,8 avant irradiation micro-ondes et un pH de ~ 7 après irradiation micro-ondes, ce qui semble indiquer que les hydroxydes

produits par décomposition de HMTA sont totalement consommés au cours de la synthèse. Par ailleurs, comme, dans ce domaine de pH, la formation de $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ n'est pas attendue, il est supposé que la décomposition du HMTA n'est que partielle.

Tableau 4.23. Conditions expérimentales pour la variation du pourcentage massique en ZnO dans $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ HT-X.

Échantillon	C($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) (mM)	C(HMTA) (mM)
$\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ HT-2	2	2
$\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ HT-4	4	4
$\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ HT-8 *	8	8
$\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ HT-16	16	16

* Conditions de concentration en précurseurs utilisées dans la sous-partie précédente

En observant les images MET et MEB des $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ HT-X, nous vérifions que, quelle que soit la composition de la solution de croissance, la couche de ZnO formée à la surface des SiO_2 NPs ne correspond pas à un enrobage/coquille continue mais à la croissance de particules de ZnO à la surface des particules de silice. De plus, l'augmentation de la concentration en précurseurs de ZnO dans la solution ne conduit pas à la formation de particules de ZnO isolées par nucléation homogène dans la solution. Par ailleurs, l'augmentation de la concentration initiale en précurseurs entraîne un changement de morphologie à partir de $C = 4$ mM : pour des concentrations en précurseurs inférieures à 4 mM, la croissance de ZnO est isotrope à partir de des germes de ZnO ; au-delà de cette concentration, soit parce que les particules de ZnO ont atteint une taille seuil, soit parce que la surface de la silice est (quasi)totalemt recouverte de ZnO, des composites $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ HT-X en forme d'oursins sont obtenus, résultants d'une croissance anisotrope du ZnO.

À partir du Tableau 4.24 regroupant les pourcentages massiques théoriques et expérimentaux en ZnO dans les $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ HT issus de deux séries de synthèse, il est remarqué que le pourcentage massique en ZnO atteint $\sim 84\%$ au sein du composite $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ lorsque la concentration en précurseurs est de 16 mM. Cela signifie que la limite en teneur en ZnO observée lors des synthèses par voie d'hétérocoagulation sera effectivement levée en utilisant la voie hydrothermale assistée par micro-ondes.

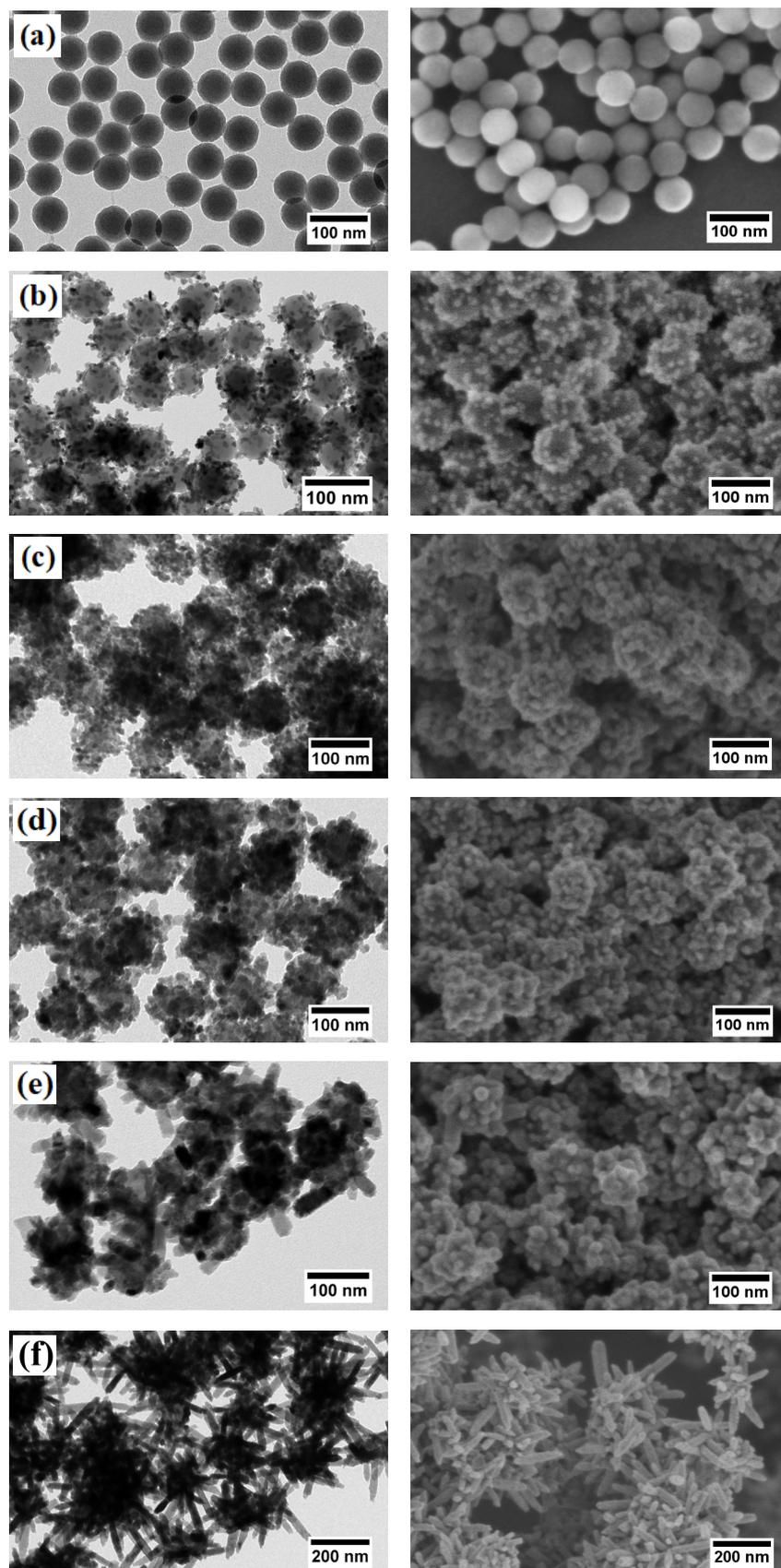


Figure 4.51. Images MET et MEB de (a) SiO_2 NPs, (b) $\text{SiO}_2@ZnO$ NPs puis des $\text{SiO}_2@ZnO$ HT-X formés avec une concentration initiale en précurseurs de (c) $\text{SiO}_2@ZnO$ HT-2 (2 mM), (d) $\text{SiO}_2@ZnO$ HT-4 (4 mM), (e) $\text{SiO}_2@ZnO$ HT-8 (8 mM) et (f) $\text{SiO}_2@ZnO$ HT-16 (16 mM).

Tableau 4.24. Pourcentage massique (%m par MET-EDX) en ZnO déterminés pour deux séries de SiO₂@ZnO HT synthétisés, selon la concentration initiale en précurseurs.

Échantillon	SiO ₂ @ZnO NPs	SiO ₂ @ZnO HT-2	SiO ₂ @ZnO HT-4	SiO ₂ @ZnO HT-8	SiO ₂ @ZnO HT-16	
Série 1	%m attendu en ZnO (%)	/	55	64	74	84
	%m par EDX (%)	40 ± 4	57 ± 4	63 ± 4	75 ± 4	88 ± 2
Série 2	%m attendu en ZnO (%)	/	53	62	73	83
	%m par EDX (%)	38 ± 5	53 ± 4	66 ± 5	79 ± 5	84 ± 3

En outre, les valeurs de pourcentage massique théorique sont déterminées depuis l'Éq. 4.7, avec $\%m_{ZnO \setminus SiO_2 @ ZnO NPs}$ le pourcentage massique en germes de ZnO dans l'échantillon de SiO₂@ZnO NPs à enrober, $m_{SiO_2 @ ZnO NPs}$ la masse de SiO₂@ZnO NPs introduite et $n_{nitrate \text{ de zinc}}$ de zinc la quantité de matière en nitrate de zinc ajoutée dans le mélange réactionnel.

$$\%m_{ZnO \text{ attendu}} = \frac{\%m_{ZnO \setminus SiO_2 @ ZnO NPs} * m_{SiO_2 @ ZnO NPs} + n_{nitrate \text{ de zinc}} * M_{ZnO}}{m_{SiO_2 @ ZnO NPs} + n_{nitrate \text{ de zinc}} * M_{ZnO}} \quad \text{Éq. 4.7}$$

Les pourcentages massiques théoriques calculés sur la base de la concentration en précurseurs de ZnO sont similaires à ceux déterminés expérimentalement (la concentration en ZnO est même légèrement supérieure à celle attendue, ce qui indique que l'EDX surestime légèrement la fraction de ZnO). Le rendement de réaction est donc très proche de 100%. Les écart-types au sein du Tableau 4.24 étant relativement faibles, les échantillons sont considérés homogènes en composition.

Ensuite, les échantillons SiO₂@ZnO HT-X ont été caractérisés par DRX (Figure 4.52). Il est remarqué que plus la concentration en précurseurs augmente, plus les pics de la phase ZnO sont intenses, ce qui confirme l'augmentation de la fraction massique de ZnO avec la teneur en précurseur de zinc dans la solution. Pour déterminer si cette augmentation de la teneur en ZnO est associée à une augmentation de la taille des cristallites, les tailles de cristallites selon différents plans cristallographiques ont été calculées à partir de la formule de Scherrer et reportées sur la Figure 4.53a.

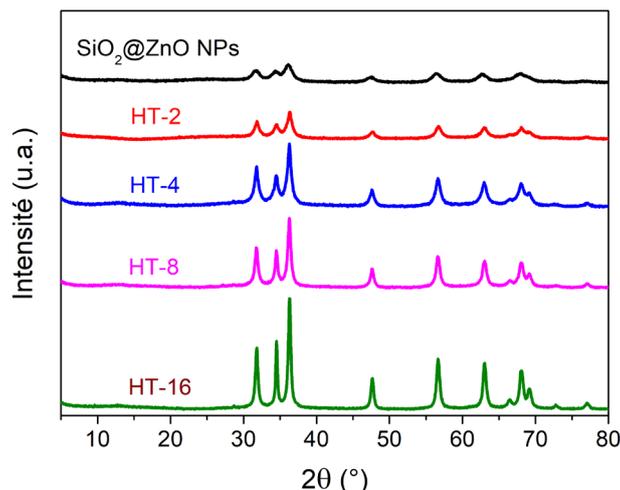


Figure 4.52. Diffractogrammes des différents échantillons de $\text{SiO}_2\text{@ZnO}$ HT-X (avec X la concentration en précurseurs ajustée à 2, 4, 8 et 16 mM).

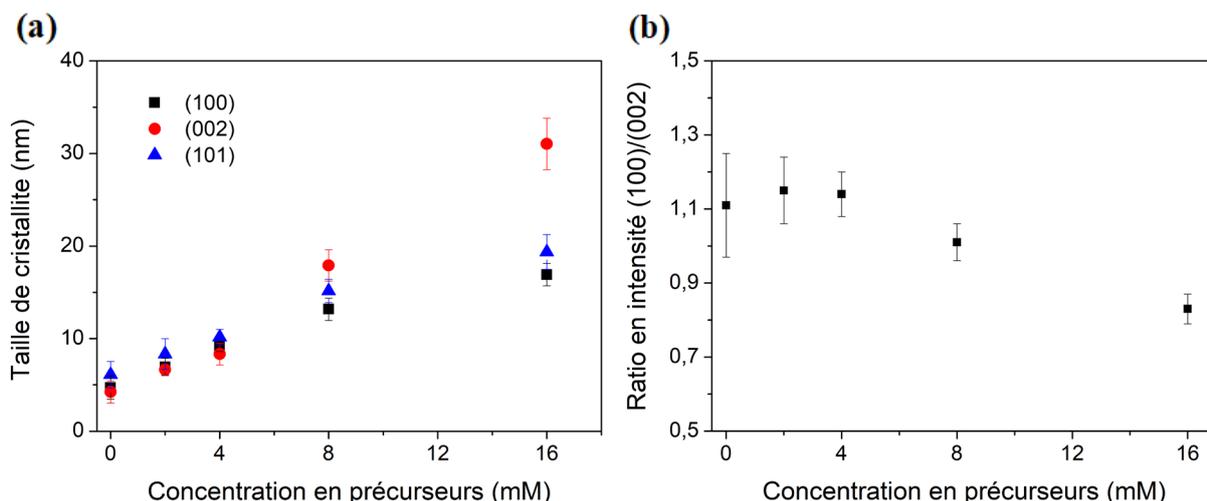


Figure 4.53. (a) Évolution des tailles de cristallites et (b) celle du rapport en intensité (100)/(002), en fonction de la concentration initiale en précurseurs.

Pour des concentrations initiales en précurseurs inférieures à 4 mM, les augmentations en taille de cristallite avec la concentration en précurseurs de ZnO sont semblables selon les trois orientations. En revanche, à partir d'une concentration de 4 mM, la croissance devient anisotrope puisque le ZnO croît préférentiellement selon l'orientation (002). Ces observations viennent donc appuyer le changement de morphologie constaté par MET et MEB en variant la concentration initiale en précurseurs et indiquent une croissance anisotrope au-delà d'une concentration en précurseur de ZnO de 4 mM. La comparaison des rapports en intensité (100)/(002) confirme cette conclusion puisque ce rapport est identique pour toutes les concentrations initiales en précurseurs inférieures à 4 mM (Figure 4.53b), alors que, pour des concentrations initiales supérieures, le rapport en intensité de des deux raies diminue. Les raies

(100) et (002) étant respectivement représentatives des faces cristallines exposées polaires {001} et apolaires {100}, une diminution de la valeur du rapport en intensité (100)/(002) signifierait que la proportion en faces cristallines {100} augmente, ce qui est cohérent avec une croissance anisotrope selon l'axe-c

Les mesures de DLS des différents échantillons préparés indiquent que les SiO₂@ZnO NPs et les SiO₂@ZnO HT-X ne se redispersent que partiellement dans l'eau à pH 7,3 (Figure 4.54a). Le diamètre hydrodynamique des agglomérats est compris entre 400 nm et 1,3 µm (Tableau 4.25).

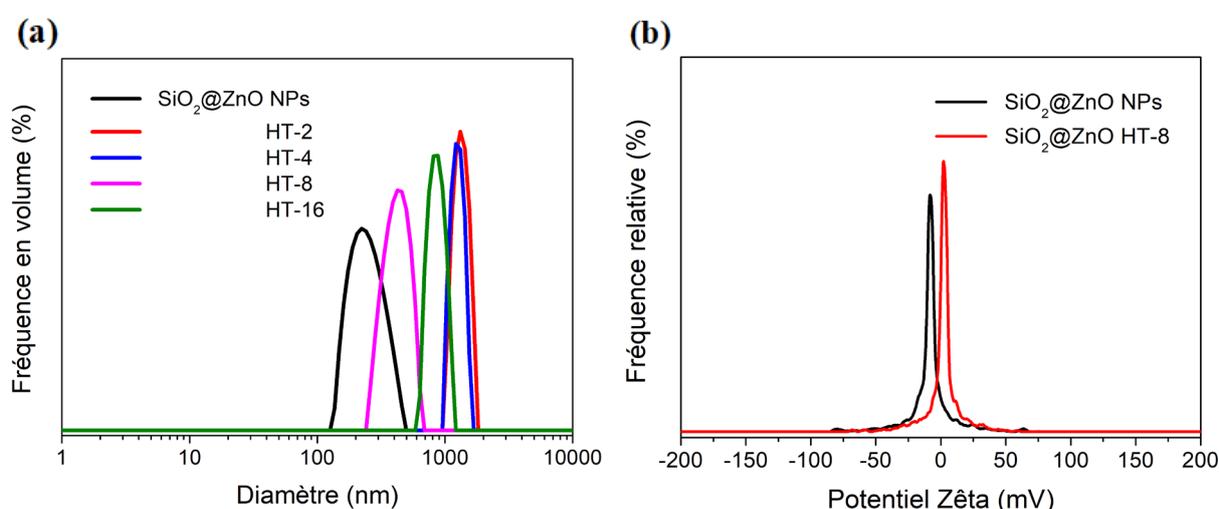


Figure 4.54. (a) Distributions en diamètre hydrodynamique (DLS) des différents SiO₂@ZnO HT obtenus en variant la concentration en précurseurs et (b) mesures de potentiel zêta de SiO₂@ZnO NPs et SiO₂@ZnO HT-8. Particules dispersées dans l'eau à pH 7,3 et à une concentration de 0,1 mg/mL.

Tableau 4.25. Diamètres hydrodynamiques (D_H) mesurés par DLS et valeurs de potentiel zêta des différents SiO₂@ZnO HT obtenus, après lavage et dispersion dans l'eau à pH 7,3 et à une concentration de 0,1 mg/mL.

Échantillon	SiO ₂ @ZnO NPs	SiO ₂ @ZnO HT-2	SiO ₂ @ZnO HT-4	SiO ₂ @ZnO HT-8	SiO ₂ @ZnO HT-16
D_H (nm)	200	1300	1200	400	900
ζ (mV)	-10	0	0	+3	+5

Ces valeurs traduisent donc une agglomération modérée pour SiO₂@ZnO HT-8 et SiO₂@ZnO HT-16, tandis que cette agglomération est nettement plus élevée pour SiO₂@ZnO HT-2 et SiO₂@ZnO HT-4 (à noter qu'il n'y a pas de tendance qui se dégage en termes de tailles de agrégats en fonction de la concentration initiale en précurseurs de ZnO).

Cette agglomération des SiO₂@ZnO HT-X peut s'expliquer en partie par le séchage effectué après synthèse pour la conservation des échantillons. Une deuxième raison est le lavage effectué avant séchage pour éliminer le PVP. En effet, cette molécule, qui joue un rôle d'agent stabilisant pendant la synthèse, doit être éliminée parce qu'elle peut nuire aux propriétés photocatalytiques du composé synthétisé.²¹ Ce lavage entraîne une exposition de la surface de ZnO et une réduction de la charge de surface comme constaté par les valeurs de potentiel zêta quasiment nulles. Les interactions répulsives sont alors faibles et conduisent à une agglomération spontanée des particules de SiO₂@ZnO HT.

4.4.1.c. Remplacement du PVP par du citrate de sodium

Des travaux rapportent que le PVP augmente la cinétique de nucléation de ZnO, à travers la coordination des molécules d'eau libérées par le polymère au cours de la réaction de formation du ZnO.²² Par ailleurs, le PVP est un agent structurant permettant de grandement favoriser la croissance selon l'axe-c du ZnO, favorisant donc la formation de nanobâtonnets. Ainsi, Biswas et al. Ainsi que Zhang et al. ont montré que la cinétique de croissance selon l'axe-c est accélérée en présence de PVP parce que ce dernier s'adsorbe spécifiquement sur les faces apolaires du ZnO.^{23,24} Pour moduler la morphologie de l'enrobage de ZnO autour des SiO₂ NPs, le PVP a été remplacé par le citrate de sodium (NaCit). Le citrate ayant une affinité particulière pour les faces polaires, contrairement au PVP, il est attendu que la croissance selon l'axe-c soit réduite, favorisant la formation de morphologie cœur-coquille avec une coquille de ZnO continue ou possiblement fleur (les feuillets de ZnO formant les pétales).^{25,26} À noter que l'utilisation de citrate lors de l'enrobage de particules de silice par du ZnO n'a, à notre connaissance jamais été explorée.

La concentration en citrate de sodium a été variée de 0 mM à 1,6 mM tandis que la concentration en nitrate de zinc et en HMTA a été fixée à 8 mM. Les échantillons produits seront dénommés SiO₂@ZnO NaCit-Y, avec Y la concentration en citrate de sodium (Tableau 4.26). La concentration en SiO₂@ZnO NPs est de 0,5 mg/mL et le volume réactionnel est de 100 mL. Le temps de réaction est de 1 h et la puissance maximale d'irradiation micro-ondes est de 300 W.

L'addition croissante de citrate de sodium n'influence que peu le pH initial du mélange réactionnel (entre 6,7 et 7,2). Le pH final après irradiation micro-ondes est, quant à lui, de ~ 7,0.

Tableau 4.26. Conditions expérimentales pour la variation de la morphologie des $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ à travers l'ajout de citrate de sodium.

Échantillon	$\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NaCit-0	$\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NaCit-0,08	$\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NaCit-0,2	$\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NaCit-0,4	$\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NaCit-1,6
C(NaCit) (mM)	0	0,08	0,2	0,4	1,6

Les distributions en diamètres hydrodynamiques (DLS) des échantillons synthétisés sont reportées sur la Figure 4.55. Pour la concentration en citrate de sodium la plus élevée (1,6 mM), la dispersion est bimodale (pics à 100 et 500 nm), alors que pour les autres concentrations en citrate, la distribution est monomodale et centrée sur des valeurs comprises entre 400 et 550 nm. Pour l'échantillon $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NaCit-1,6, la plus petite de deux valeurs est cohérente avec le diamètre attendu pour des composites $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ isolés, alors que les valeurs plus élevées observées pour cet échantillon et les autres correspondraient à des particules agglomérées. Sans ajout de citrate, le diamètre hydrodynamique est encore plus élevé, de l'ordre du micromètre, traduisant, probablement une agglomération encore plus importante.

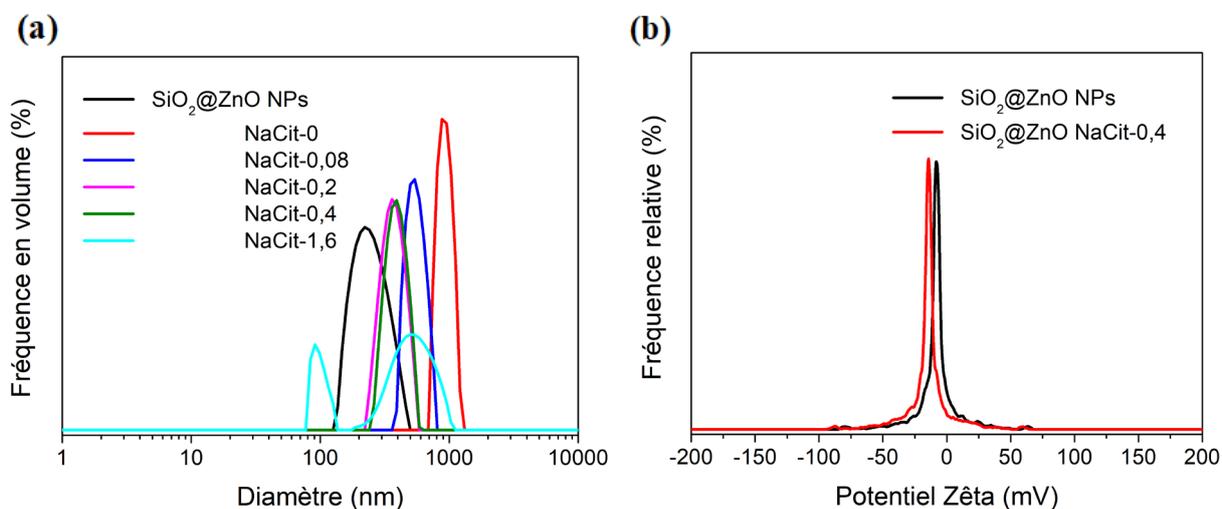


Figure 4.55. (a) Distributions en diamètre hydrodynamique (DLS) des différents échantillons formés en variant la concentration en citrate de sodium et (b) mesures de potentiel zêta de $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NPs et $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NaCit-0,4. Suspensions de particules dans l'eau à pH 7,3 et à une concentration de 0,1 mg/mL.

Les valeurs trop faiblement négatives de potentiel zêta des différents échantillons (Tableau 4.27) sont également cohérentes avec une agglomération des composites. À noter que, pour ces nanocomposites synthétisés en présence de citrate, la charge de surface est négative à pH = 7, ce qui n'est pas attendu pour une surface de ZnO « libre » (le PCN de ZnO étant voisin de 9).

La valeur négative du potentiel zêta vient probablement de la présence de citrate adsorbés à la surface de ZnO.

Tableau 4.27. Diamètres hydrodynamiques (D_H) mesurés par DLS et valeurs de potentiel zêta des différents $SiO_2@ZnO$ NaCit- X , après lavage et dispersion dans l'eau à pH 7,3 et à une concentration de 0,1 mg/mL.

Échantillon	$SiO_2@ZnO$ NPs	$SiO_2@ZnO$ NaCit-0	$SiO_2@ZnO$ NaCit-0,08	$SiO_2@ZnO$ NaCit-0,2	$SiO_2@ZnO$ NaCit-0,4	$SiO_2@ZnO$ NaCit-1,6
D_H (nm)	200	900	500	400	500	100, 500
ζ (mV)	-10	-14	-9	-12	-14	-16

Les échantillons ont également été caractérisés par diffraction aux rayons X (Figure 4.56). En excluant le diffractogramme correspondant à l'échantillon synthétisé sans citrate, les intensités de tous les pics de diffraction diminuent graduellement en augmentant la concentration en citrate de sodium. Cela signifie que, soit la teneur en ZnO, soit la cristallinité des particules de ZnO baisse quand la teneur en citrate augmente.

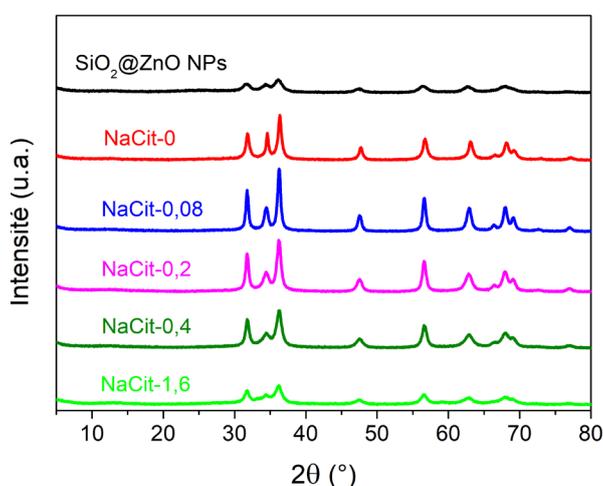


Figure 4.56. Diffractogrammes des échantillons $SiO_2@ZnO$ NPs et $SiO_2@ZnO$ NaCit- Y obtenus (avec Y la concentration en citrate fixée à 0, 0,08, 0,2, 0,4 et 1,6 mM).

Les tailles des cristallites calculée en appliquant la formule de Scherrer pour les raies de diffraction (100), (101) et (002) sont reportées sur la Figure 4.57a. Pour l'échantillon préparé sans addition de citrate, la taille de cristallite selon le plan (002) est un peu plus grande que celle suivant (101) et (100), ce qui indique que, pour cet échantillon la croissance de ZnO est légèrement anisotrope, orientée selon l'axe-c. En présence de quantités modérées de citrate, la croissance est plus importante selon les plans (101) et (100) que selon (002). Cela s'explique

par le fait que contrairement au PVP, le citrate s'adsorbe préférentiellement sur les faces polaires de ZnO. Dès lors, les faces polaires étant « bloquées » par l'adsorption de citrate, la croissance a lieu sur les faces apolaires du ZnO.

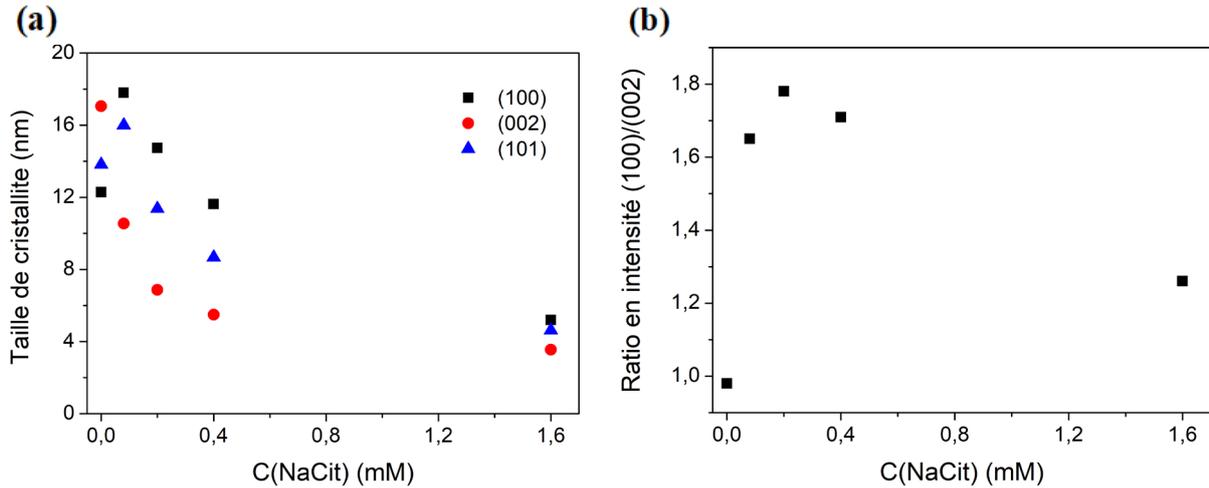


Figure 4.57. (a) Évolution de la taille des cristallites ainsi que (b) du rapport en intensité (100)/(002), en fonction de la concentration initiale en citrate de sodium.

De plus, l'augmentation de la concentration en citrate au sein du mélange réactionnel mène à une taille de cristallites plus faible. Une concentration croissante en citrate diminuerait la cinétique de croissance du ZnO par adsorption du citrate en excès sur le ZnO.

Les rapports en intensité (100)/(002) sont également représentés sur la Figure 4.57 (partie b). Pour une concentration en citrate de 0,2 mM, le rapport est presque deux fois plus élevé que sans citrate. En introduisant ensuite des concentrations supérieures, le rapport diminue. Ainsi, la présence d'une quantité modérée de citrate favorise la croissance de ZnO selon les orientations (100) et (101) et permet donc d'obtenir des composites possédant davantage de faces polaires en surface.

Les images MET des différents échantillons de la série SiO₂@ZnO NaCit sont reportées sur la Figure 4.58. Ces clichés font apparaître que les échantillons formés sans citrate et avec une concentration initiale de 0,08 mM sont hétérogènes :

- ❖ pour SiO₂@ZnO NaCit-0, la croissance de microparticules est observée en plus de la croissance de la coquille de ZnO
- ❖ concernant SiO₂@ZnO NaCit-0,08, certaines des SiO₂ NPs sont complètement recouvertes de ZnO, alors que d'autres ne le sont que partiellement.

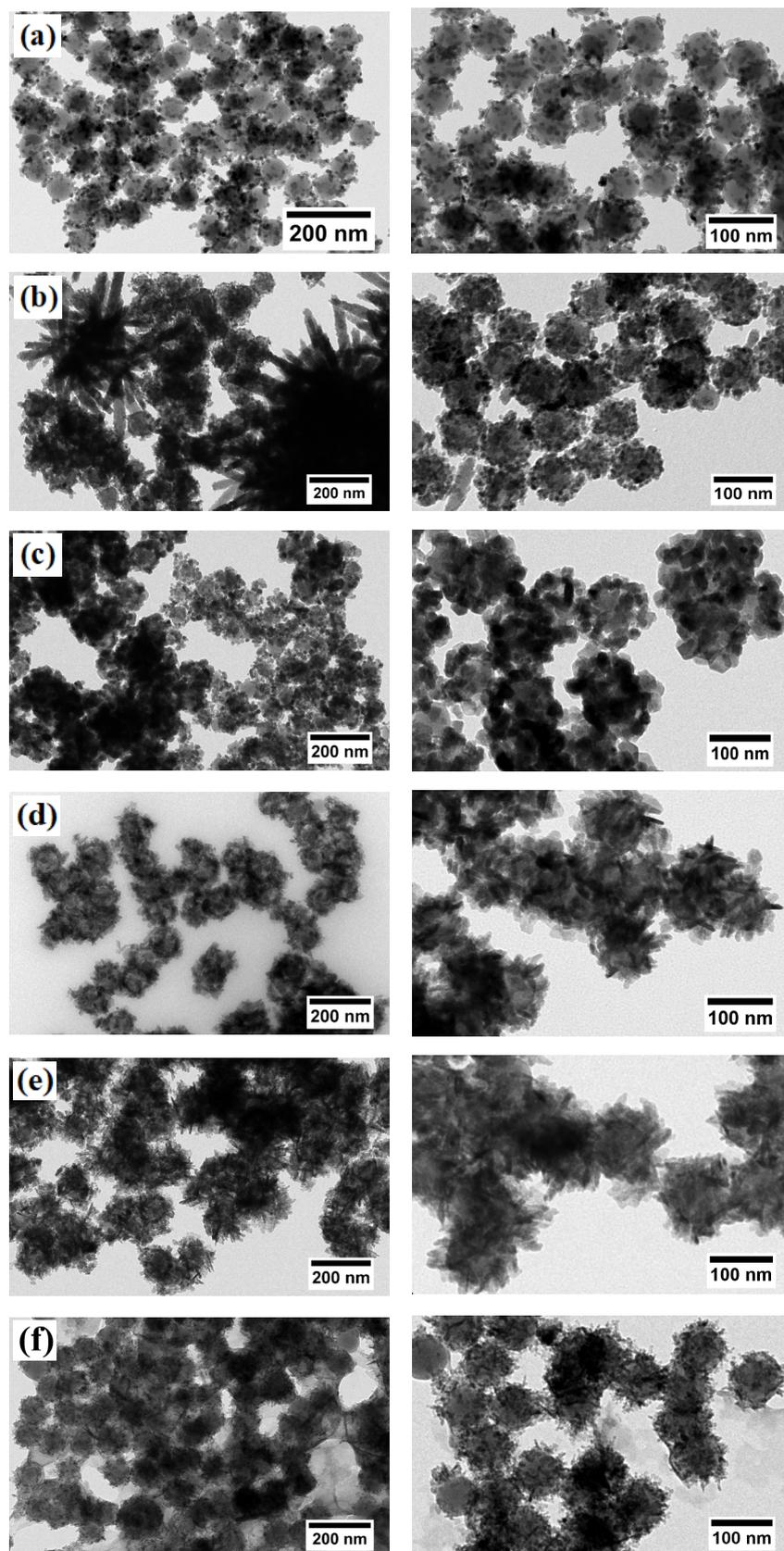


Figure 4.58. Images MET des échantillons de la série $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NaCit-Y : (a) les $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NPs, (b) sans citrate de sodium ($\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NaCit-0), (c) 0,08 mM ($\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NaCit-0,08) (d) 0,2 mM ($\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NaCit-0,2), (e) 0,4 mM ($\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NaCit-0,4) et (f) 1,6 mM ($\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NaCit-1,6).

La présence d'une concentration suffisante de citrate serait donc nécessaire afin d'orienter davantage la formation de ZnO vers la surface de silice. Pour une concentration en citrate de 0,2 mM et 0,4 mM, des composites homogènes sont synthétisés mais avec des morphologies qui semblent un peu différentes. En ce qui concerne l'échantillon produit avec une concentration de 1,6 mM (SiO₂@ZnO NaCit-1,6), nous observons un voile plus clair autour des composites qui semble indiquer que les particules de ZnO de cet échantillon ne sont pas stables ; cela pourrait s'expliquer par la très faible taille des cristallites de ZnO pour SiO₂@ZnO NaCit-1,6, qui conduirait à une dissolution accrue du ZnO pour cet échantillon, dissolution probablement assistée par le citrate résiduel puisque les complexes de citrate de zinc (II) sont stables.²⁷

Les pourcentages massiques en ZnO au sein des composites homogènes SiO₂@ZnO NaCit-0,2 et SiO₂@ZnO NaCit-0,4 ont été déterminés par EDX (Tableau 4.28). Il est constaté qu'il diminue de 78 % à 69 % en augmentant la concentration initiale en citrate de sodium de 0,2 à 0,4 mM.

Tableau 4.28. Pourcentage massique (%m) en ZnO dans SiO₂@ZnO NPs, SiO₂@ZnO NaCit-0,2 et SiO₂@ZnO NaCit-0,4.

Échantillon	SiO ₂ @ZnO NPs	SiO ₂ @ZnO NaCit-0,2	SiO ₂ @ZnO NaCit-0,4
%m attendu en ZnO (%)	/	74	74
%m en ZnO (%)	40 ± 4	78 ± 4	69 ± 3

Cela vient appuyer l'hypothèse qu'en élevant la concentration en citrate au sein du mélange réactionnel, la croissance de ZnO est ralentie/limitée en raison de l'adsorption du citrate sur ZnO et de la stabilité des complexes de citrate de zinc.

Les SiO₂@ZnO NaCit-0,2 et SiO₂@ZnO NaCit-0,4 ont également été observés par MEB. Les images de la Figure 4.59 montrent bien que la morphologie de surface de l'enrobage de ZnO est différent de celui observé pour les composites synthétisés en présence de PVP. En effet, il a précédemment été établi que les SiO₂@ZnO HT-8 ont une coquille de ZnO formée de nanobâtonnets. En remplaçant le PVP par du citrate, il semble que la coquille soit, comme attendue, composée de nanoplaquettes.

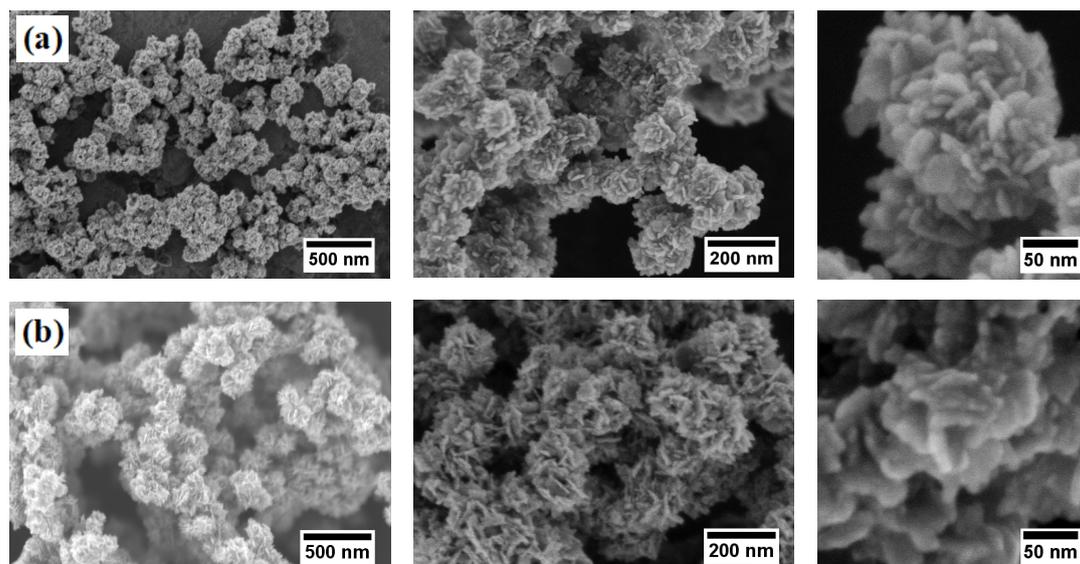


Figure 4.59. Images MEB des échantillons de (a) $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NaCit-0,2 et (b) $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NaCit-0,4.

4.4.1.d. Influence du pH de la solution de croissance

Le dernier paramètre étudié dans cette partie est le pH. En modulant le pH avant irradiation micro-ondes, divers complexes de zinc peuvent être présents en solution conduisant à la formation de morphologies différentes de ZnO .^{28,29}

Le pH a été varié de 5,3 à 10 (en ajoutant du HCl 1,0 M pour les pH acides ou du NaOH 1,0 M pour les pH basiques) pour évaluer l'influence de ce paramètre (des expériences ont également été conduites à des pH supérieurs mais, comme, dans ces conditions, une dissolution des particules de silice a été observée, ces expériences n'ont donc pas été approfondies parce que de telles conditions de synthèse n'auraient pas de sens pour la préparation de $\text{UCNP}@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$). À noter que la concentration en nitrate de zinc et en HMTA est toujours de 8 mM et que la condition à pH 6,8 correspond au test référence (pH initial en moyenne des tests précédents). Le surfactant utilisé pour l'étude de l'influence du pH est à nouveau le PVP, à une concentration de 81 μmol . Les autres conditions restent inchangées. Les échantillons préparés en variant le pH seront nommés $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ pH-Z, avec Z le pH initial du mélange réactionnel (Tableau 4.29).

Les échantillons obtenus ont tout d'abord été caractérisés par DLS (Figure 4.60). Dans un premier temps, il est constaté que les échantillons ont des distributions en diamètre hydrodynamique similaires ($\varnothing_H \approx 400$ nm), hormis le produit synthétisé avec un pH initial de 5,3 ($\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ pH-5,3) pour lequel la distribution en taille est hétérogène.

Tableau 4.29. Conditions expérimentales pour la variation de la morphologie des SiO₂@ZnO à travers l'ajout de citrate de sodium.

Échantillon	SiO ₂ @ZnO pH-5,3	SiO ₂ @ZnO pH-6,8	SiO ₂ @ZnO pH-8,3	SiO ₂ @ZnO pH-10
pH initial	5,3	6,8	8,3	10

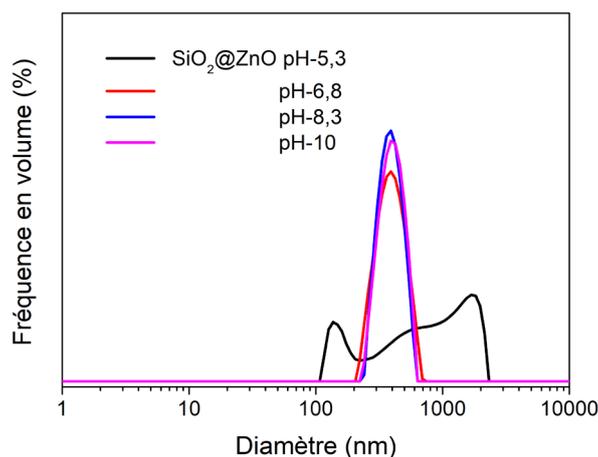


Figure 4.60. Distribution en diamètre solvodynamique (DLS) de suspensions dans l'éthanol des échantillons de la série SiO₂@ZnO pH-Z.

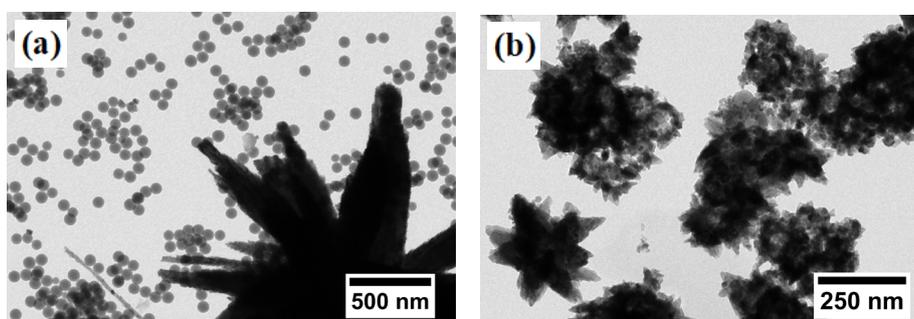


Figure 4.61. Images MET de deux des échantillons de la série SiO₂@ZnO pH-Z : (a) pH=5,3 et (b) pH=10.

Le cliché MET de l'échantillon (Figure 4.61) permet de mieux comprendre l'origine de cette hétérogénéité, puisqu'il est observé, pour cet échantillon, à la fois la présence de microparticules de ZnO et de SiO₂ NPs exemptes de ZnO. Pour cet échantillon, la cinétique de formation de ZnO pourrait être accélérée par la décomposition plus rapide de HMTA à pH acide.³⁰ Il se pourrait également que les SiO₂ NPs aient été séparées des germes de ZnO initialement déposés à leur surface à travers, soit une désorption des germes de ZnO due à une diminution de l'interaction électrostatique entre la silice et le ZnO par la baisse de pH, soit une dissolution des germes de ZnO en condition acide.

Le cliché MET de l'échantillon formé avec un pH initial de 10 (Figure 4.61b), met en évidence l'hétérogénéité de cet échantillon avec la présence de particules de ZnO de forme spindle et associée à des particules de structure yolk-shell (nous reviendrons pas la suite sur cette dernière structure).

L'échantillon synthétisé avec un pH initial de 8,35 est plus homogène. En effet, les clichés MET pour cet échantillon (Figure 4.62) montrent que la morphologie des composites $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ est uniquement du type yolk-shell, c'est-à-dire que ces composites ont constitués d'une nanoparticule de silice dans une coquille creuse de ZnO. En s'intéressant plus en détails à ces clichés, deux types de yolk-shell sont remarqués : l'une dont la coquille est plus fine et l'autre ayant une coquille de ZnO épaisse (Figure 4.62).

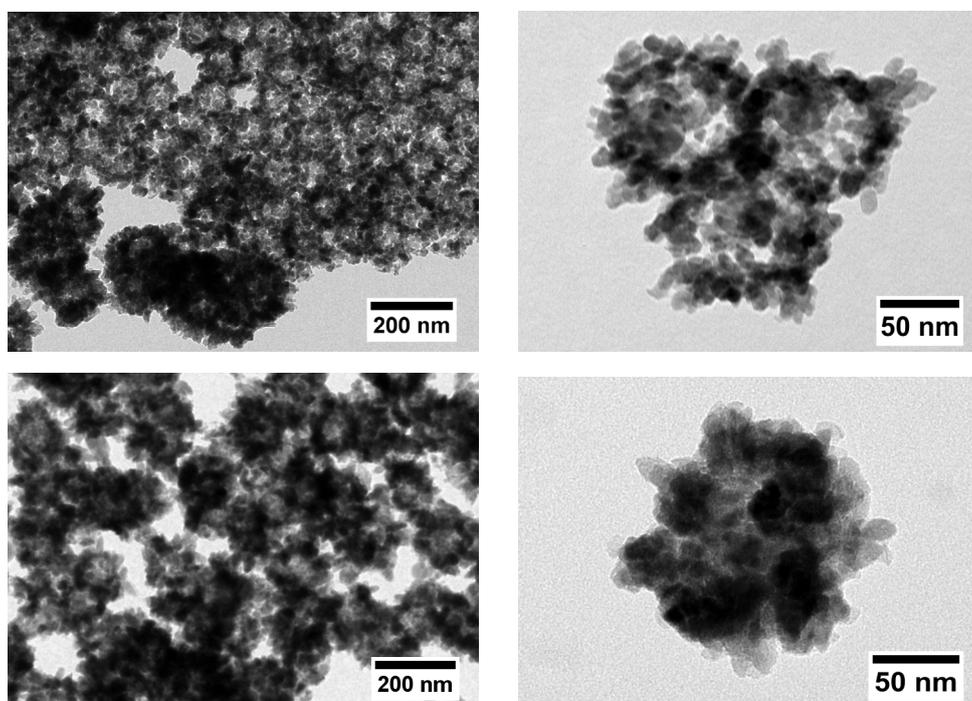


Figure 4.62. Images MET de l'échantillon $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ pH-8,3.

Les diffractogrammes des échantillons de la série $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ pH-Z sont reportés sur la Figure 4.63. Pour tous les échantillons, seule la phase ZnO wurzite est observée. Les tailles de cristallites ont été calculées en appliquant la formule de Scherrer aux raies de diffraction (100), (101) et (002). Les évolutions, en fonction du pH initial, de la taille des cristallites calculée pour ces différentes raies sont reportées sur la Figure 4.64a. La taille des cristallites passe par un minimum aux pH neutres et les particules les plus grandes sont obtenues pour le pH le plus acide (en accord avec la formation des microparticules de ZnO mise en évidence à partir des

clichés MET de cet échantillon). La croissance de ZnO est anisotrope et orientée selon l'axe-c pour des pH neutres ou basiques alors que, pour un pH acide, la croissance est orientée selon les plans (100) et (101).

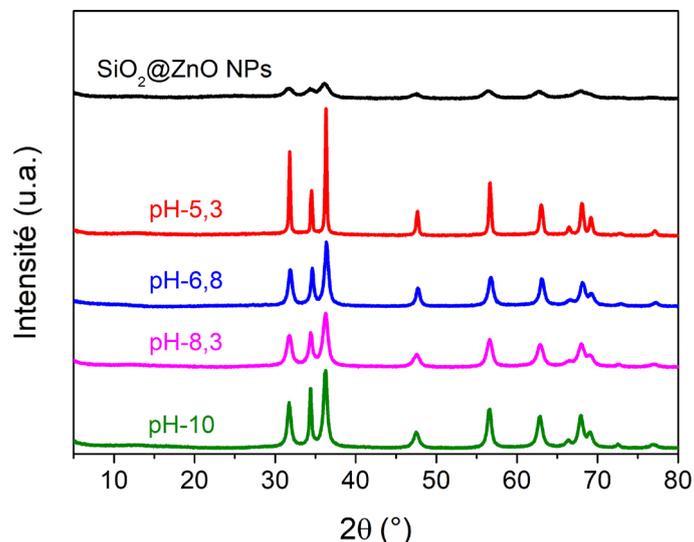


Figure 4.63. Diffractogrammes des différents $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ obtenus en variant le pH initial du mélange réactionnel (série $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ pH-Z).

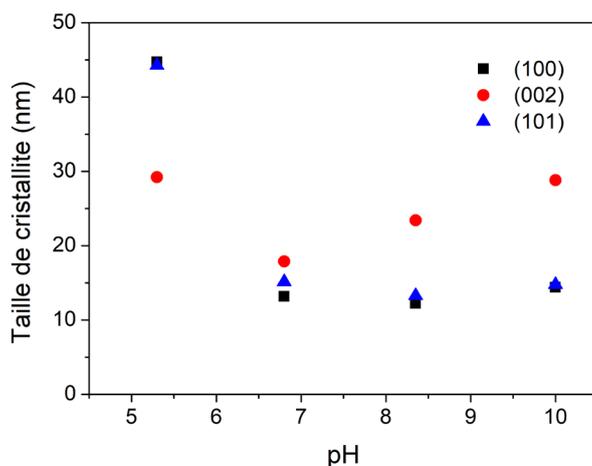


Figure 4.64. Évolution de la taille des cristallites en fonction du pH initial du mélange réactionnel (série $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ pH-Z).

Il est donc proposé que la formation de particules yolk-shell dans l'échantillon $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ pH-8,3 se produit de la manière qui suit : (1) l'ajustement du pH à 8,35 entraîne la formation de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (mise en évidence par l'apparition immédiate d'un précipité au moment de l'ajustement de pH) ; (2) sous traitement micro-ondes, les nanoparticules de ZnO se forment à partir du $\text{Zn}(\text{OH})_2$, (3) en parallèle ou après un certain temps de maturation, les structures yolk-shell se forment par dissolution partielle du cœur de silice.

Pour mieux mettre en évidence les étapes successives conduisant à la formation de la structure yolk-shell pour l'échantillon $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ pH-8,3, une caractérisation plus poussée a été effectuée, en commençant par une analyse MET après l'étape d'ajustement de pH mais avant le traitement hydrothermal. Le cliché MET est présenté sur la Figure 4.65b (le cliché MET des $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NPs est également présenté sur la Figure 4.65a pour faciliter la comparaison). Le cliché MET de l'échantillon après ajustement de pH confirme non seulement la formation d'une phase solide (qui, compte tenu des conditions de pH est très probablement $\text{Zn}(\text{OH})_2$) immédiatement après l'ajustement du pH à 8,3, mais aussi que cette phase solide se forme exclusivement à la surface des $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NPs. Les germes de ZnO déposés préalablement sur la surface des SiO_2 NPs semblent donc jouer leur rôle d'orientation de la cristallisation $\text{Zn}(\text{OH})_2$ vers la surface de la silice dès cette étape.

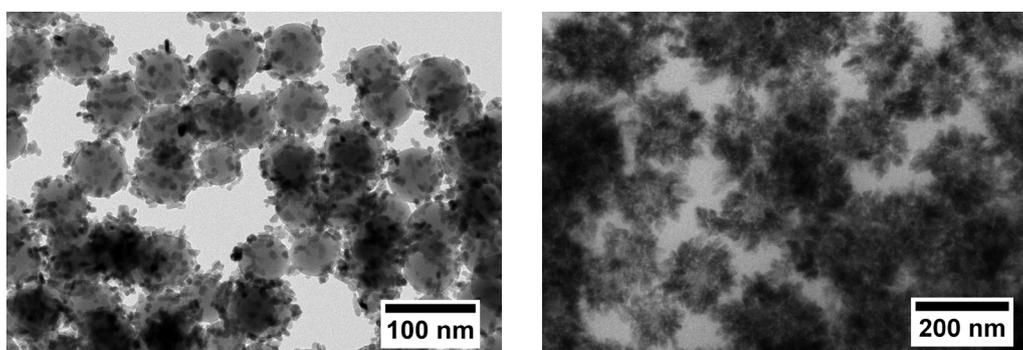


Figure 4.65. Image MET des $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NPs (à gauche) ; image MET du mélange réactionnel ajusté à pH 8,3 et avant traitement micro-ondes (à droite).

Une analyse plus détaillée des clichés MET de $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ pH-8,3 (Figure 4.62) a également été réalisée. Elle confirme la diminution importante du diamètre des nanoparticules de silice (qui passe de 67 nm pour les SiO_2 NPs à ~ 35 nm pour les yolks de silice au sein de $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ pH-8,3) et montre que le diamètre intérieur des coquilles de ZnO est de ~ 70 nm. Ces dimensions sont donc cohérentes avec une dissolution des particules de silice postérieure à la formation de la coquille de $\text{ZnO}/\text{Zn}(\text{OH})_2$. Cette dissolution importante de la particule de silice est liée au pH du milieu réactionnel : en effet le pH du mélange réactionnel après traitement micro-ondes est de 9,2, donc plus élevé que le pH initial (du fait de la décomposition du HMTA) et pourrait, atteindre des valeurs encore plus importantes pendant le traitement hydrothermal.

La composition chimique de l'échantillon $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ pH-8,3 a également été déterminée en utilisant l'EDX. Le pourcentage massique en ZnO de $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ pH-8,3 est de

$74 \pm 3 \%$, ce qui est identique à la valeur attendue pour une consommation complète du précurseur de zinc (74 %). Ce résultat est plutôt inattendu puisque la dissolution importante des particules de silice devrait conduire à une diminution de la proportion en silice dans cet échantillon et donc à un pourcentage massique expérimental en ZnO supérieur à 74%.

Une explication possible à cette composition chimique serait que la silice dissoute se retrouve dans la coquille de ZnO. Pour vérifier cela, une cartographie élémentaire a été réalisée pour $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ pH-8,3, ainsi que pour $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NaCit-0,2 et $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ HT-8, deux composites pour lesquels aucune dissolution des particules de silice n'a été constatée. Les résultats de cette caractérisation sont regroupés dans la Figure 4.66 (les cartographies présentées sur cette figure sont représentatives des trois mesures effectuées pour chaque échantillon).

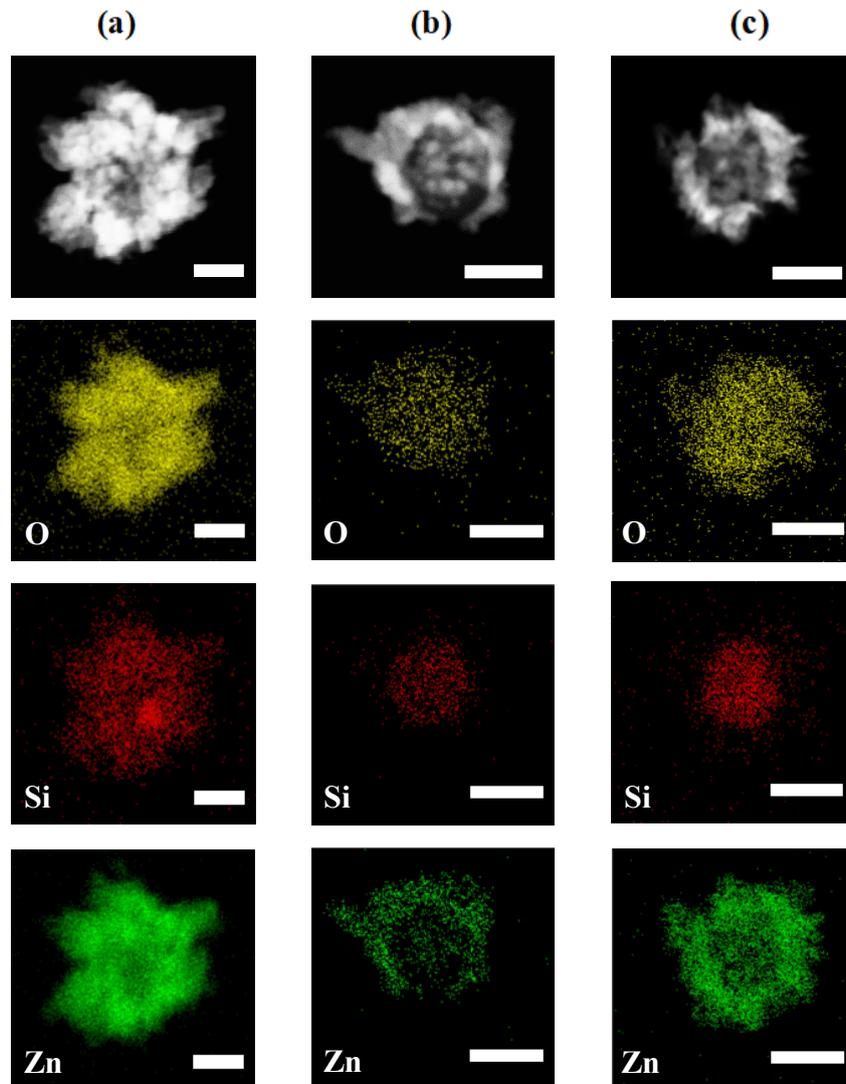


Figure 4.66. Images HAADF-STEM et cartographie élémentaire en O, Si, Zn de (a) $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ pH-8,3, (b) de $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ HT-8 et (c) de $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NaCit-0,2. Barres d'échelle de 50 nm.

Pour ces trois échantillons, les cartographies élémentaires et linéaires (Figure 4.66 et Figure 4.67) permettent de confirmer que le ZnO est présent sous la forme d'une coquille puisque le signal du ZnO baisse fortement vers le centre du composite.

Par contre, contrairement aux $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NaCit-0,2 et $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ HT-8 pour lesquels la présence d'un cœur de silice est confirmée par un signal net, dont l'étendue est cohérente avec la taille initiale de la particule de silice, la cartographie élémentaire de $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ pH-8,3 confirme que la morphologie de $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ pH-8,3 est bien *yolk-shell* avec une nanoparticule de silice au diamètre nettement réduit formant le *yolk*.

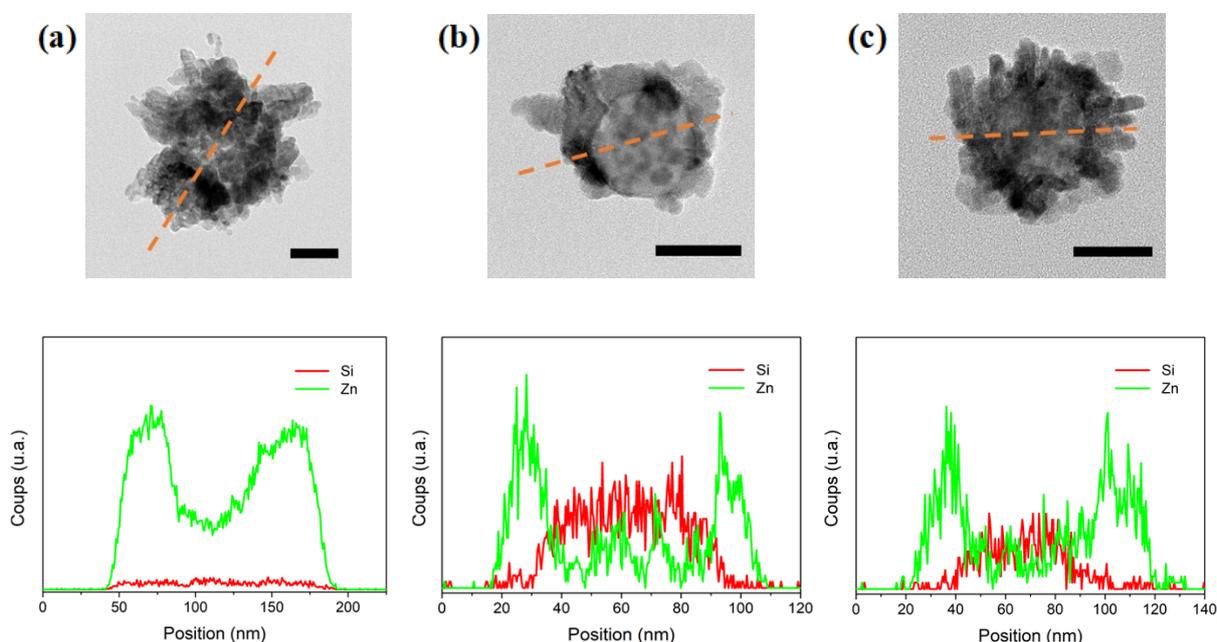


Figure 4.67. Cartographie linéaire en Si et Zn selon l'axe rouge en pointillé sur le cliché MET correspondant de (a) $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ pH-8,3, (b) de $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ HT-8 et (c) de $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NaCit-0,2. Barres d'échelle de 50 nm.

En outre, la cartographie linéaire du silicium au sein de $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ pH-8,3 indique que la silice dissoute se retrouve, au moins pour partie dans ou à la surface de la coquille de ZnO. À noter que nous pouvons exclure la cristallisation de silicate de zinc sur la base du diffractogramme de cet échantillon (Figure 4.63), ce qui est cohérent avec le fait que la cristallisation de ce matériau nécessite des conditions plus sévères de températures.³¹

La Figure 4.68 montre la courbe de distribution en potentiel zêta, à pH = 7,1 de $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ pH-8,3. Cette distribution est centrée sur une valeur négative (-16 mV). Cette valeur négative suppose la présence de silice en surface puisque le PCN du ZnO est de ~ 9.

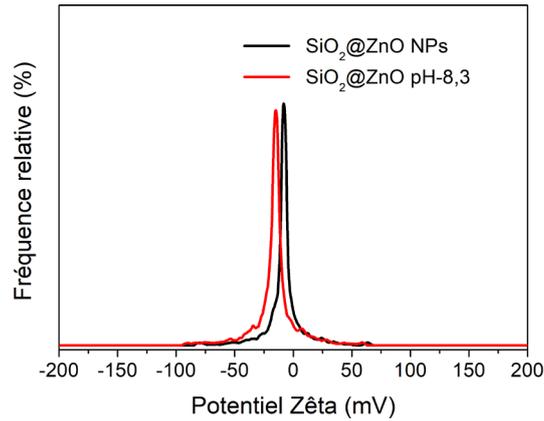


Figure 4.68. Mesures de potentiel zêta de $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NPs et $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ pH-8,3 dans l'eau à pH 7,1.

4.4.1.e. Temps de réaction

Jusqu'à présent, le temps d'irradiation micro-ondes a été maintenu à 1 h. L'influence de ce paramètre a été examinée pour voir s'il serait possible de réduire le temps de traitement hydrothermal tout en conservant un bon rendement en ZnO et la cristallinité des particules de ZnO. La Figure 4.69 montre les évolutions des tailles de cristallites selon les plans (100), (101) et (200) (calculées en appliquant l'équation de Scherrer) de $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ HT-8 en fonction du temps d'irradiation micro-ondes.

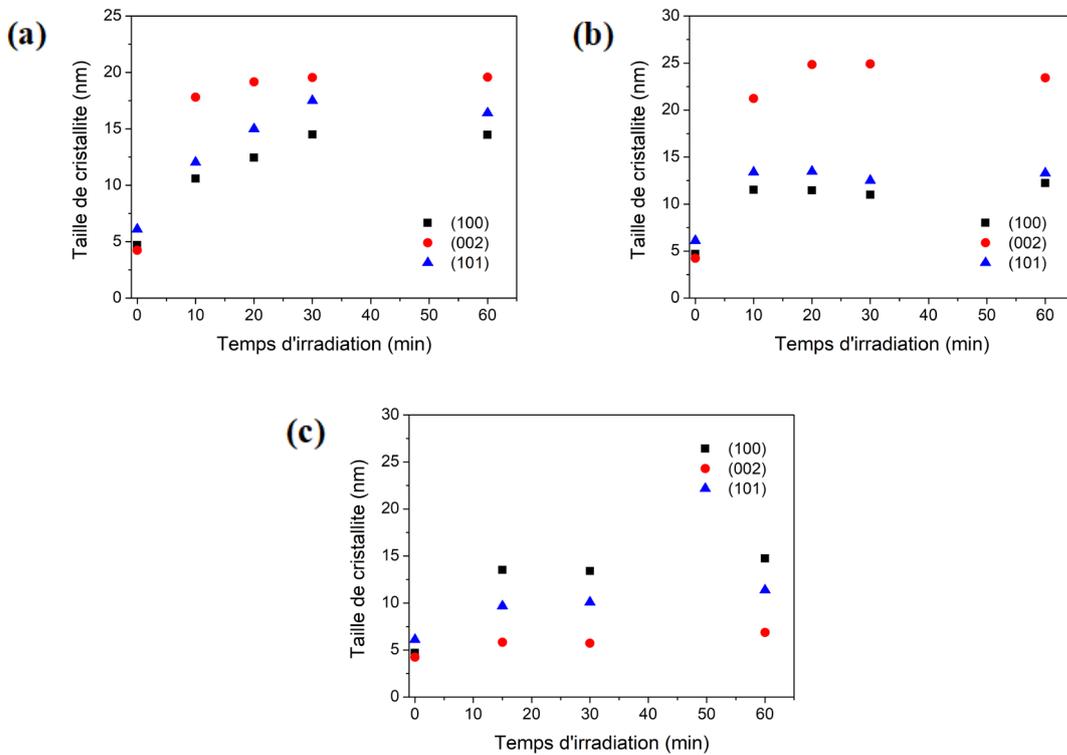


Figure 4.69. Évolution de la taille de cristallite de (a) $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ HT-8, de (b) $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ pH-8,3 et (c) $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NaCit-0,2, en fonction du temps d'irradiation micro-ondes.

La taille des cristallites atteint un plateau après 30 min de temps de réaction sous irradiation micro-ondes. C'est pourquoi, un temps de réaction de 30 min semble suffisant pour conduire l'enrobage de ZnO dans les conditions précédemment décrites. En outre, un temps de réaction plus court (30 min contre 60 min) pourrait permettre de limiter la dissolution de la silice lors de la formation des échantillons $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ pH-8,3. Il aurait également été intéressant d'allonger les temps de réaction au-delà d'une heure afin d'observer un possible effet de mûrissement sur la morphologie des divers échantillons. Mais cela n'a pas pu être réalisé.

4.4.2. Propriétés optiques

Les spectres d'absorbance UV-visible des divers $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ préparés par la voie hydrothermale assistée par micro-ondes ont été mesurés sur des suspensions dans l'éthanol. Les spectres des $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ HT (série obtenue en variant la concentration initiale en précurseurs) sont regroupés dans la Figure 4.70.

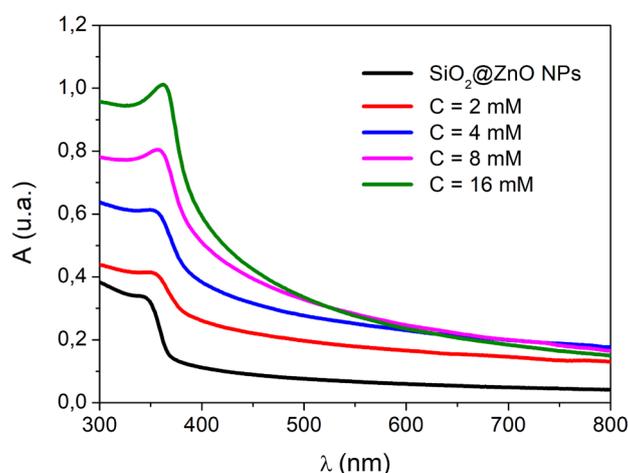


Figure 4.70. Spectres UV-visible des $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NPs ainsi que des différents $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ HT (série obtenue en variant la concentration initiale en nitrate de zinc et HMTA). Mesures effectuées sur des suspensions de composites dispersés dans l'éthanol à une concentration de 0,1 mg/mL.

En augmentant la concentration initiale en précurseur, l'absorbance de la bande caractéristique du ZnO dans l'UV s'accroît, ce qui confirme que le pourcentage massique de ZnO au sein des $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ augmente avec la concentration initiale en précurseurs. Par ailleurs, la ligne de base du spectre de $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NPs est plus basse que celles des autres échantillons. Cette augmentation de la ligne de base est caractéristique d'échantillons plus diffusants ce qui est cohérent, d'autre part, avec l'augmentation en taille des particules à travers la formation de

la coquille de ZnO et, d'autre part, une agglomération de ces particules, déjà mise en évidence par l'étude DLS de ces échantillon (Figure 4.54 page 251).

La Figure 4.71a indique un léger shift bathochrome de la longueur d'onde d'absorption maximale en augmentant la concentration initiale en précurseurs. Le gap quant à lui garde des valeurs similaires (les variations observées ne sont pas significatives en raison de l'important écart-type associé à la répétition des synthèses). L'augmentation de la concentration initiale en précurseurs ne semble donc pas influencer sur le gap du SiO₂@ZnO HT synthétisé, situé en moyenne à 3,16 eV. Ce gap est, par contre, significativement plus faible que celui des SiO₂@ZnO NPs (calculé à 3,33 eV).

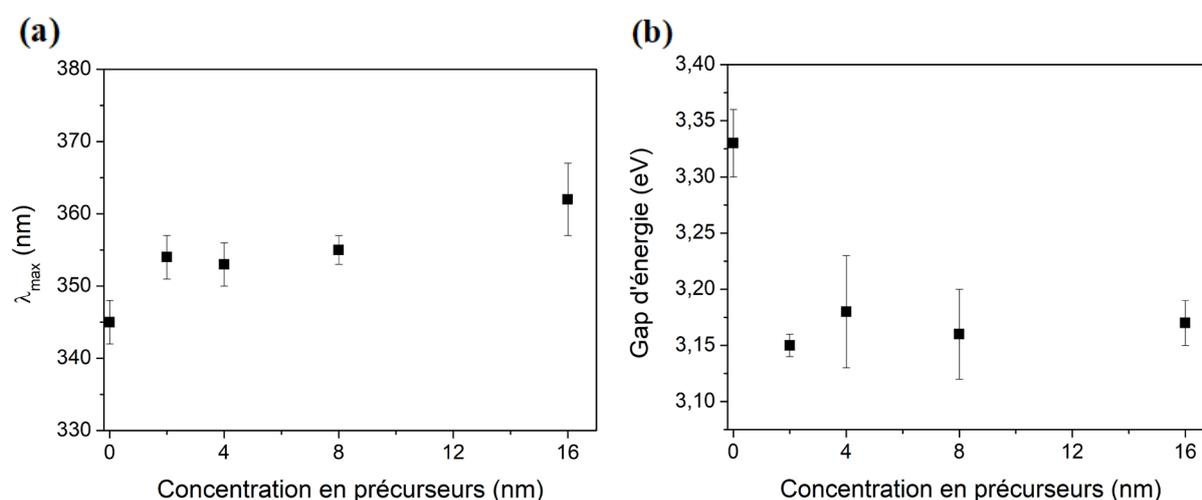


Figure 4.71. (a) Variation de la position de l'absorbance maximale (λ_{max}) des différents SiO₂@ZnO HT et (b) variation du gap d'énergie, selon la concentration initiale en précurseurs. Valeurs et incertitudes déterminées sur 3 séries de synthèse. Pour faciliter la comparaison, les valeurs correspondantes pour les SiO₂@ZnO NPs ont été également reportées et placées à la valeur 0 de la concentration en précurseur.

Les spectres d'absorbance de SiO₂@ZnO NaCit-0,2 et SiO₂@ZnO pH-8,3 (les échantillons des deux autres séries pour lesquels la réaction de formation de ZnO est totale et qui sont aussi les plus homogènes) sont présentés dans la Figure 4.72. L'échantillon SiO₂@ZnO HT-8 y est également représenté en comparaison, puisque ce dernier est celui de référence. La figure montre que les absorbances sont différentes selon que l'additif organique utilisé est le PVP ou le citrate de sodium (SiO₂@ZnO HT-8 vs. SiO₂@ZnO NaCit-0,2), pour un pH initial proche de 7, ou bien selon que, en utilisant le PVP comme additif, le pH initial du mélange réactionnel est de 8,3 ou de 6,8 (SiO₂@ZnO HT-8 vs. SiO₂@ZnO pH-8,3). En effet, l'absorbance varie de la manière suivante : SiO₂@ZnO pH-8,3 > SiO₂@ZnO NaCit-0,2 > SiO₂@ZnO HT-8. Cette variation n'est cependant pas due à une différence de pourcentage

massique de ZnO au sein des échantillons puisque celui-ci est de $\sim 75\%$ pour les trois. Dès lors, les propriétés optiques de $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ pH-8,3 sont meilleures que $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NaCit-0,2 et $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ HT-8.

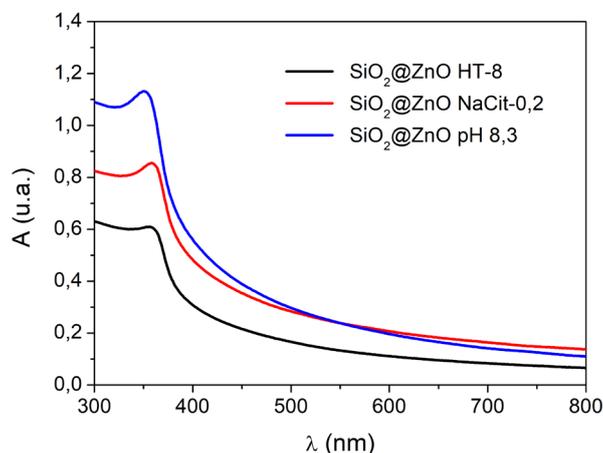


Figure 4.72. Spectres UV-visible de $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ HT-8, $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NaCit-0,2 et $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ pH-8,3, dans l'éthanol à une concentration de 0,1 mg/mL.

La longueur d'onde d'absorption maximale des trois échantillons ainsi que leur gap d'énergie sont reportées dans le Tableau 4.30. Le gap d'énergie de $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ pH-8,3 est supérieur à ceux de $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NaCit-0,2 et $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ HT-8 (3,22 contre $\sim 3,16$). Cela pourrait s'expliquer par des différences de morphologie, puisque, pour ces trois échantillons, les particules de ZnO ont, non seulement des dimensions différentes mais aussi des orientations préférentielles de croissance différentes.

Tableau 4.30. Longueur d'onde d'absorption maximale et gap d'énergie de $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ HT-8, $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NaCit-0,2 et $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ pH-8,3. Incertitudes déterminées depuis une série de trois reproductions.

Échantillon	$\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ HT-8	$\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NaCit-0,2	$\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ pH-8,3
λ_{max} (nm)	355 ± 2	360 ± 4	352 ± 3
E_g (eV)	$3,16 \pm 0,05$	$3,15 \pm 0,04$	$3,22 \pm 0,02$

4.4.3. Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques de $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ HT-8, de $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NaCit-0,2 et de $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ pH-8,3 ont également été évaluées par conductivité micro-ondes résolue en temps (TRMC). Il a été vu précédemment que les UCNPs émettent à 347 nm, 362 nm, 450 nm, 475 nm

et 792 nm de manière intense sous les conditions d'excitation propices. Comme les enrobages de ZnO par voie hydrothermale ont été développés pour être, par la suite, réalisés sur les UCNP@SiO₂ en vue de la formation de UCNP@SiO₂@ZnO, les trois échantillons mentionnés ont été excités sous ces longueurs d'ondes d'émission des UCNP pour évaluer l'efficacité de la création en porteurs de charge par les différentes bandes d'émission des UCNP. Sous excitation à 792 nm (longueur d'onde d'émission des UCNP dans le proche IR) et 976 nm (longueur d'onde d'excitation des UCNP), les échantillons ne présentent pas de formation de porteurs de charge. En effet, à l'image de ce qui a été observé pour les composites SiO₂@ZnO obtenus par hétérocoagulation, les signaux des SiO₂@ZnO préparés par voie hydrothermale assistée par micro-ondes sont plats sous irradiation à ces longueurs d'onde.

La Figure 4.73 présente les chronogrammes de TRMC de SiO₂@ZnO HT-8, de SiO₂@ZnO NaCit-0,2 et de SiO₂@ZnO pH-8,3 sous irradiation UV (à 347 nm et 362 nm) et visible (à 450 nm et 475 nm).

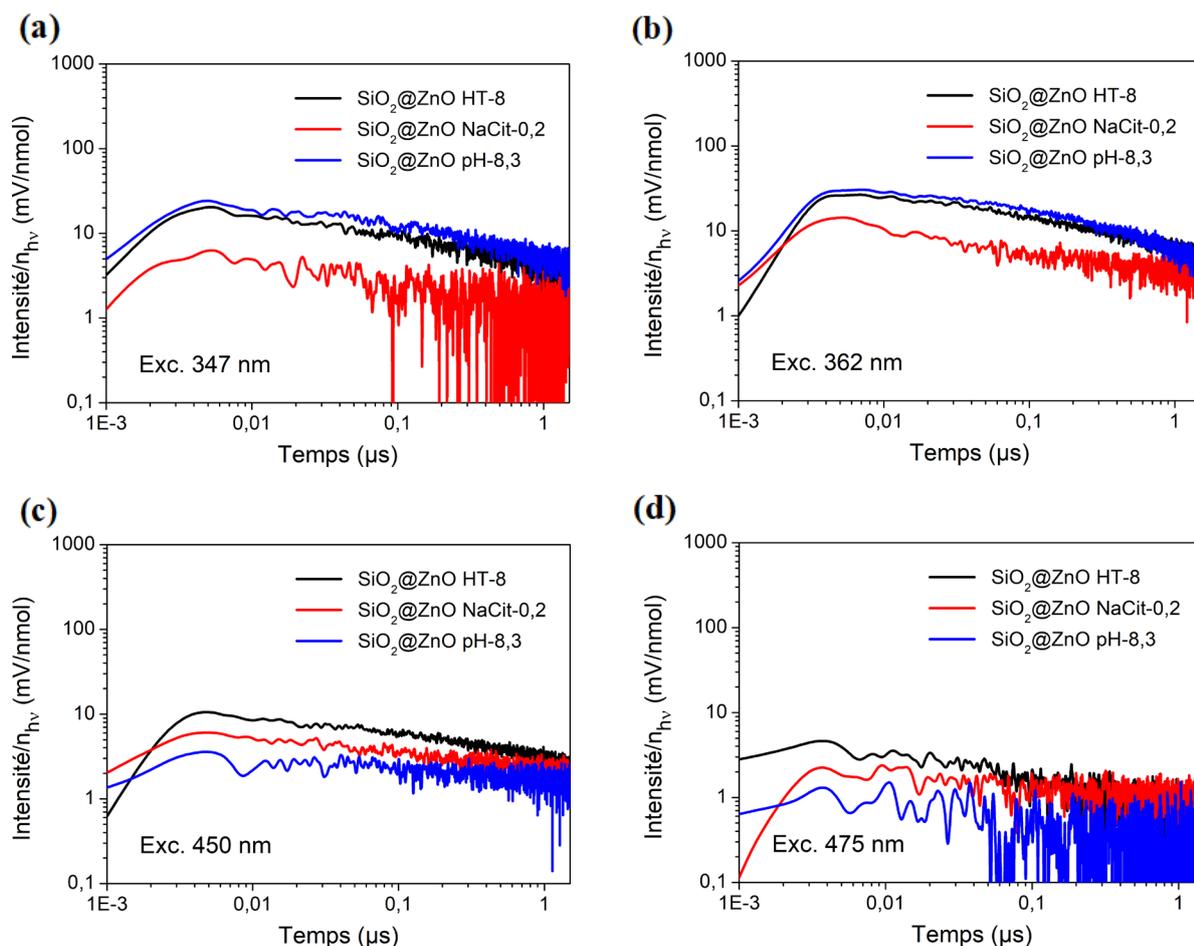


Figure 4.73. Mesures de TRMC de différents SiO₂@ZnO préparés par voie hydrothermale assistée par micro-ondes, sous une excitation à : (a) 347 nm, (b) 362 nm, (c) 450 nm et (d) 475 nm.

Il est tout d'abord observé que, sous UV, les courbes de SiO₂@ZnO HT-8 et SiO₂@ZnO pH-8,3 sont quasiment identiques alors que le chronogramme de SiO₂@ZnO NaCit-0,2 est moins intense que les deux autres. Cela pourrait être lié à des différences de cristallinité entre les trois échantillons puisque le pourcentage massique en ZnO au sein de ces trois composites est proche. Il est en effet connu que la cristallinité joue un rôle important dans l'intensité du chronogramme : plus elle est élevée, plus grande est l'intensité.¹⁴ Sachant que les tailles de cristallites sont bien plus petites dans le cas de SiO₂@ZnO NaCit-0,2 que des deux autres échantillons, nous en concluons que la formation de porteurs de charge plus faible dans SiO₂@ZnO NaCit-0,2 que pour les deux autres échantillons est bien en lien avec sa cristallinité plus faible.

Les valeurs de I_{\max}/n_{hv} rapportées dans le Tableau 4.31 illustrent bien ces observations. En effet, elles sont similaires dans le cas de SiO₂@ZnO HT-8 et de SiO₂@ZnO pH-8,3 tandis que celle de SiO₂@ZnO NaCit-0,2 est trois à quatre fois inférieure.

Tableau 4.31. Valeurs de I_{\max}/n_{hv} extraites des chronogrammes de TRMC concernant SiO₂@ZnO HT-8, SiO₂@ZnO NaCit-0,2 et SiO₂@ZnO pH-8,3.

λ (nm)	I_{\max}/n_{hv} (mV/nmol)		
	SiO ₂ @ZnO HT-8	SiO ₂ @ZnO NaCit-0,2	SiO ₂ @ZnO pH-8,3
347	20 ± 1	6 ± 1	24 ± 1
362	26 ± 2	9 ± 1	30 ± 2
450	10 ± 1	6 ± 2	4 ± 1
475	5 ± 1	3 ± 1	3 ± 1

Contrairement aux SiO₂@ZnO NBs tirant, pour ce qui est de la formation des porteurs de charge, au moins autant avantage d'une illumination visible (à 450 nm et 475 nm) que UV (à 347 nm et 362 nm), les SiO₂@ZnO obtenus par voie hydrothermale assistée par micro-ondes ne présentent pas une séparation de charge aussi élevée sous excitation visible que sous UV. Les composites SiO₂@ZnO HT-8, SiO₂@ZnO NaCit-0,2 et SiO₂@ZnO pH-8,3 sont donc favorablement activée par une excitation UV seulement.

Les décroissances des signaux TRMC aux temps courts des trois échantillons obtenus par synthèse hydrothermale ont ensuite été comparées. Pour cela, les valeurs du rapport $I_{40\text{ns}}/I_{\max}$ (où $I_{40\text{ns}}$ représente la recombinaison après 40 ns) de ces trois échantillons sont reportées dans

le Tableau 4.32. Les valeurs de I_{40ns}/I_{max} pour $SiO_2@ZnO$ HT-8 et $SiO_2@ZnO$ pH-8,3 sont, pour irradiation sous UV, similaires et plus élevées que celle de $SiO_2@ZnO$ NaCit-0,2 ce qui indique que la recombinaison des porteurs de charge aux temps courts est plus lente pour $SiO_2@ZnO$ HT-8 et $SiO_2@ZnO$ pH-8,3 que pour $SiO_2@ZnO$ NaCit-0,2. À noter que les rapports I_{40ns}/I_{max} dans l'UV de ces trois échantillons sont tous nettement plus faibles que ceux des composites obtenus par hétérocoagulation.

Tableau 4.32. Valeurs de I_{40ns}/I_{max} extraites des chronogrammes de TRMC concernant $SiO_2@ZnO$ HT-8, $SiO_2@ZnO$ NaCit-0,2 et $SiO_2@ZnO$ pH-8,3. Les valeurs de I_{40ns}/I_{max} d'un des échantillons obtenus par hétérocoagulation ($SiO_2@ZnO$ NB-4,3) sont également reportées dans ce tableau pour comparaison.

λ (nm)	I_{40ns}/I_{max}			
	$SiO_2@ZnO$ HT-8	$SiO_2@ZnO$ NaCit-0,2	$SiO_2@ZnO$ pH-8,3	$SiO_2@ZnO$ NB-4,3
347	0,62 ± 0,02	0,40 ± 0,05	0,67 ± 0,03	0,90 ± 0,05
362	0,72 ± 0,01	0,59 ± 0,10	0,76 ± 0,05	0,90 ± 0,05
450	0,70 ± 0,03	0,62 ± 0,02	0,64 ± 0,10	0,73 ± 0,05
475	0,57 ± 0,02	0,76 ± 0,02	0,66 ± 0,10	0,72 ± 0,02

Les valeurs de k_D qui sont représentatives de la cinétique de recombinaison des porteurs de charge aux temps longs (> 200 ns) ont été reportées dans le Tableau 4.33.

Tableau 4.33. Valeurs de k_D extraites des chronogrammes de TRMC concernant $SiO_2@ZnO$ HT-8, $SiO_2@ZnO$ NaCit-0,2 et $SiO_2@ZnO$ pH-8,3. Les valeurs de k_D d'un des échantillons obtenus par hétérocoagulation ($SiO_2@ZnO$ NB-4,3) sont également reportées dans ce tableau pour comparaison.

λ (nm)	k_D			
	$SiO_2@ZnO$ HT-8	$SiO_2@ZnO$ NaCit-0,2	$SiO_2@ZnO$ pH-8,3	$SiO_2@ZnO$ NB-4,3
347	0,36 ± 0,02	0,16 *	0,43 ± 0,06	0,26 ± 0,03
362	0,41 ± 0,05	0,26 *	0,47 ± 0,02	0,24 ± 0,02
450	0,33 ± 0,02	0,15 *	0,15 *	0,20 ± 0,01
475	0,33 *	0,11 *	0,22 *	0,19 ± 0,01

* Valeurs approximatives car le coefficient de détermination est inférieur à 0,5. Pour les autres valeurs, le coefficient est supérieur à 0,80.

Hormis pour l'échantillon $SiO_2@ZnO$ NaCit-0,2, les valeurs de k_D sont globalement élevées (par comparaison avec celles de $SiO_2@ZnO$ NBs autour de 0,2), en particulier sous excitation UV. Les porteurs de charge ont donc une durée de vie relativement limitée aux temps longs au

sein des échantillons $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ HT-8 et $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ pH-8,3. L'accentuation de défauts de cœurs, au sein des composites préparés par voie hydrothermale assistée par micro-ondes, pourrait expliquer une recombinaison plus rapide des porteurs de charge générés.³²

La dynamique des porteurs de charge au sein de $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ HT-8 et de $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ pH-8,3 semble globalement meilleure que dans $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NaCit-0,2, en particulier parce que pour cet échantillon, la formation de porteurs charge est plus faible (ce que nous avons attribué à une cristallinité inférieure). Mais il est également constaté que tous les paramètres ont des valeurs plus faibles pour $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NaCit-0,2 que pour les deux autres échantillons. Une autre différence est alors à soulever concernant $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NaCit-0,2 : l'agent de surface pour cet échantillon est le citrate tandis qu'il s'agit du PVP pour $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ HT-8 et $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ pH-8,3. Les adsorbats influencent le signal TRMC selon 3 effets différents cohérents avec ce qui est observé dans le cas de $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NaCit-0,2 : (i) ils réduisent la création de porteur de charge (donc réduisent I_{max}) ; (ii) jouent un rôle de défauts/impuretés ce qui réduit les valeurs des trois paramètres TRMC et, (iii) influent sur le k_D via des phénomènes de transfert de charge interfaciaux avec les porteurs de charges.³³ Ainsi, la dynamique de porteurs de charge au sein de $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NaCit-0,2 pourrait également être en partie liée à la présence à sa surface de citrate.

4.4.4. Propriétés photocatalytiques

L'activité photocatalytique des hétéroagrégats obtenus par synthèse hydrothermale a ensuite été étudiée en suivant la dégradation de Rhodamine B sous illumination UV à 365 nm. La Figure 4.74 montre les tests photocatalytiques de la décoloration de la Rhodamine B en présence de SiO_2 NPs ou des trois composites obtenus par voie hydrothermale. Les courbes présentées sont la résultante d'une moyenne sur trois tests impliquant trois séries synthétisées de $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$. À noter que les barres d'erreur ne sont pas indiquées pour plus de lisibilité (écarts à la moyenne entre 1 et 5%). Par ailleurs, contrairement aux précédents tests effectués avec une concentration initiale en Rhodamine B de 50 ppm, la concentration a ici été fixée à 10 ppm.

En présence de SiO_2 NPs, il est clairement constaté que la décoloration de la solution de Rhodamine B n'a pas lieu. L'adsorption de la Rhodamine B sur les composites $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$

n'est par ailleurs pas observée. La décoloration constatée en présence des composites SiO₂@ZnO est donc seulement due à leur activité photocatalytique.

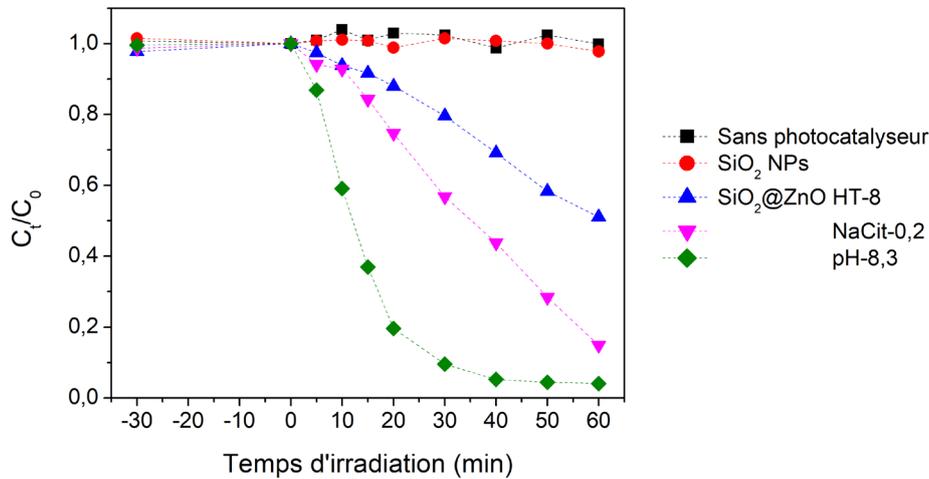


Figure 4.74. (a) Variation de la concentration en Rhodamine B dans l'eau en fonction du temps, en présence de SiO₂ NPs ou de SiO₂@ZnO obtenus par synthèse hydrothermale assistée par micro-ondes. La concentration initiale de Rhodamine B est de 10 ppm. Les photocatalyseurs sont introduits à une concentration de 1,0 mg/mL et le pH du mélange est initialement fixé à 7,5. Les Tests photocatalytiques sous une excitation UV à 365 nm.

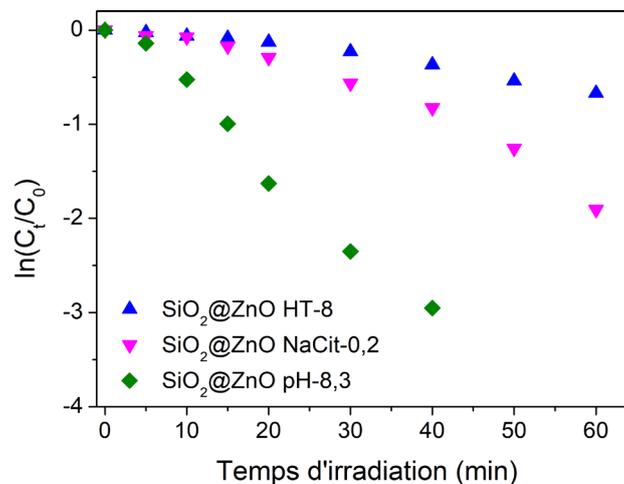


Figure 4.75. Cinétique de décoloration de la solution aqueuse de Rhodamine B à 10 ppm, en présence de SiO₂@ZnO HT-8, de SiO₂@ZnO NaCit-0,2 ou de SiO₂@ZnO pH-8,3 à une concentration de 1,0 mg/mL.

À la suite des caractérisations par TRMC, les propriétés électroniques des trois composites suivent l'ordre suivant : SiO₂@ZnO NaCit-0,2 < SiO₂@ZnO HT-8 < SiO₂@ZnO pH-8,3. Or, les propriétés photocatalytiques varient de la manière suivante : SiO₂@ZnO HT-8 < SiO₂@ZnO NaCit-0,2 < SiO₂@ZnO pH-8,3 et les pourcentages de décoloration de la solution de Rhodamine B après 60 min de réaction sont respectivement de 49%, 85% et 96%. Les courbes cinétiques (ln (C_t/C₀)) en fonction du temps) sont reportées sur

la Figure 4.75 et les constantes cinétiques apparentes déterminées à partir de ces courbes sont rapportées dans le Tableau 4.34.

Tableau 4.34. Constantes cinétiques apparentes k_{app} associées aux tests photocatalytiques en présence de $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ HT-8, $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NaCit-0,2 et $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ pH-8,3.

Échantillon	$\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ HT-8	$\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NaCit-0,2	$\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ pH-8,3
k_{app} (min^{-1})	$0,010 \pm$ $0,003$	$0,035 \pm$ $0,002$	$0,081 \pm$ $0,003$

Pour $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NaCit-0,2 ou $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ HT-8, la décoloration de la solution de Rhodamine B semble ne s'amorcer qu'après 15 min d'irradiation (Figure 4.75). La cinétique de décoloration de la Rhodamine B initialement très lente pourrait être due à une dégradation en premier lieu de citrate ($\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NaCit-0,2) ou de PVP ($\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ HT-8) adsorbé, avant que la surface de ZnO ne soit rendue « libre » et que la décoloration de la solution de Rhodamine B ait lieu de manière prédominante. Cela reste à confirmer, en particulier parce que nous n'observons pas de délai dans la dégradation de la Rhodamine B avec l'échantillon $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ pH-8,3, également préparés en présence de PVP. Pour mieux comprendre le rôle possible des additifs organiques sur cinétique de dégradation de la Rhodamine, des expériences complémentaires seraient nécessaires, telles qu'un traitement préalable de la suspension de photocatalyseur sous UV pour dégrader ces molécules ou bien la mesure de plusieurs cycles photocatalytiques successifs sur les mêmes particules afin de constater ou non une amélioration des propriétés photocatalytiques à partir du deuxième cycle.

Ajouté à cela, les différences constatées en terme d'activité photocatalytique en comparant $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ HT-8, $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NaCit-0,2 et $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ pH-8,3 pourraient être en partie dues à une variation du rapport surface sur volume et donc de la surface spécifique, dans la mesure où le pourcentage massique en ZnO dans chaque échantillon est identique alors que leur morphologie change grandement. Des analyses de surface spécifique par physisorption, non réalisées, auraient pu être menées afin de le vérifier.

Partie 5

Discussion

L'activité photocatalytique des composites $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ dépend de plusieurs paramètres tels que la dimensionnalité du ZnO, la taille des composites et des cristallites, la nature des faces exposées en surface, la présence de défauts qu'ils soient de surface ou de cœur, les adsorbats, etc. La modulation de ces nombreuses caractéristiques est réalisable à travers l'emploi de conditions de synthèse variées.

Les composites $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NB-4,3 obtenus par hétérocoagulation de ZnO NBs préformés sur des SiO_2 NPs possèdent les meilleures propriétés photocatalytiques sous irradiation à 365 nm, que ce soit dans la décoloration d'une solution de Rhodamine B (Figure 4.76) ou la dégradation du phénol (Figure 4.77) (utilisé ici comme un modèle très simplifié des hydrocarbures polycycliques aromatiques). Pourtant, le pourcentage massique en ZnO est deux fois plus faible dans $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NB-4,3 (36%) que dans $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NaCit-0,2 et $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ pH-8,3 (~ 76%).

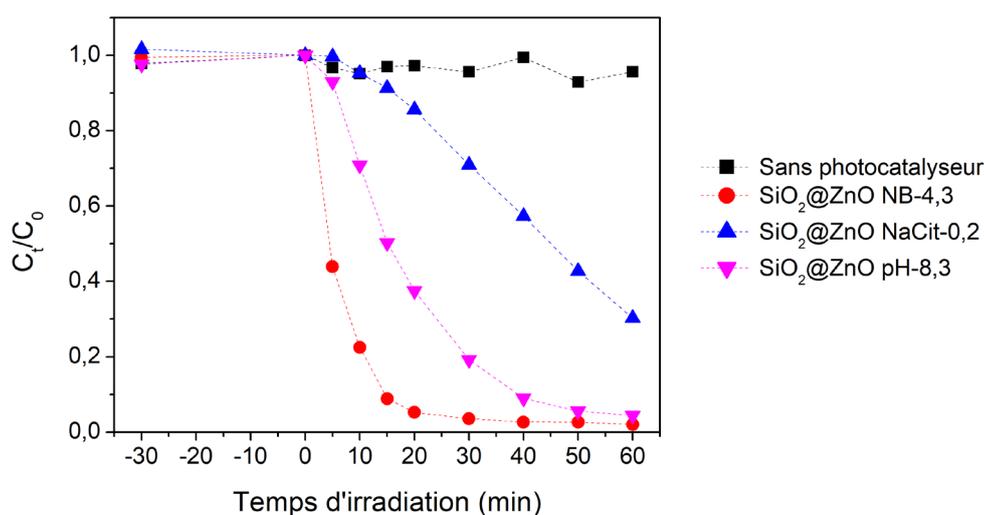


Figure 4.76. Variation de la concentration en Rhodamine B dans l'eau en fonction du temps, en présence de divers $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$. Solution de Rhodamine B initialement présente à 20 ppm. Les photocatalyseurs sont introduits à une concentration de 1,0 mg/mL et le pH du mélange est initialement fixé à 7,5. Tests photocatalytiques sous une excitation UV à 365 nm. Les résultats présentés résultent de la moyenne de trois tests sur trois lots de composites.

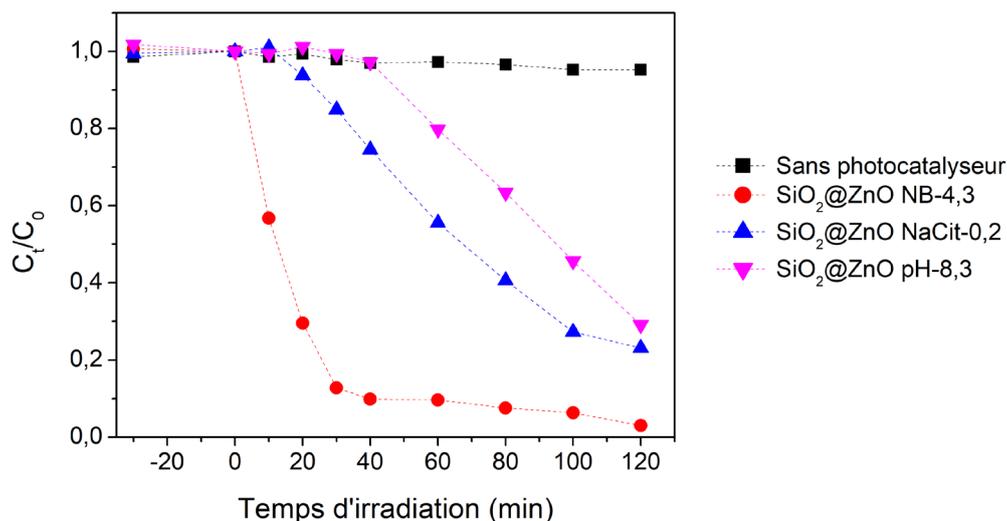


Figure 4.77. Suivi de la variation en concentration du phénol, sans déconvolution spectrale, voir sous-partie expérimentale 2.3.1 page 124. Solutions de phénol à 20 ppm en présence ou non de SiO₂@ZnO à 1,0 mg/mL. Le pH est initialement fixé à 7,5. Tests photocatalytiques sous une excitation UV à 365 nm. Les résultats présentés résultent de la moyenne de trois tests sur trois lots de composites.

Dès lors, la meilleure activité photocatalytique de SiO₂@ZnO NB-4,3 est attribuée à l'anisotropie des ZnO NBs et leur bonne cristallinité qui favorisent la mobilité des porteurs de charge. Cela se confirme à travers les propriétés électroniques issues de l'analyse des chronogrammes TRMC des trois échantillons (Tableau 4.35) : nous observons, pour SiO₂@ZnO NB-4,3 une valeur supérieure de I_{40ns}/I_{max} et inférieure de k_D que pour les deux autres échantillon, ce qui correspond, dans les deux cas à une durée de vie longue des porteurs de charge pour SiO₂@ZnO NB-4,3. Par ailleurs, les molécules organiques utilisées lors de la synthèse hydrothermale des nanocomposites (PVP ou citrate) pourraient également avoir une influence globalement négative sur la formation et la dynamique des porteurs de charge.

Tableau 4.35. Propriétés électroniques déterminées par TRMC de SiO₂@ZnO NB-4,3, SiO₂@ZnO NaCit-0,2 et SiO₂@ZnO pH-8,3 sous excitation à 362 nm.

Échantillon	SiO ₂ @ZnO NB-4,3	SiO ₂ @ZnO NaCit-0,2	SiO ₂ @ZnO pH-8,3
$I_{max}/h\nu$ (mV/nmol)	20 ± 1	9 ± 1	30 ± 2
I_{40ns}/I_{max}	0,90 ± 0,05	0,59 ± 0,10	0,76 ± 0,05
k_D	0,24 ± 0,02	0,26 *	0,47 ± 0,02

* Valeur approximative

La meilleure cristallinité des ZnO NBs adsorbés sur SiO₂ NPs, vient probablement du mode de synthèse des ZnO NBs qui ont été préparés à travers une synthèse dans le méthanol à

60°C, avec, en particulier, une étape de mûrissement de 20 h. Afin d'améliorer la cristallinité et donc les propriétés électroniques des composites obtenus par voie hydrothermale assistée par micro-ondes, nous aurions pu envisager de les calciner (ce qui permettrait également d'éliminer les additifs organiques adsorbés en surface). Cependant, un inconvénient de la calcination réside en un possible frittage des particules, ou, à minima un collage irréversible qui nuirait à la stabilité colloïdale des suspensions.

En comparant l'activité photocatalytique de $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NaCit-0,2 et $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ pH-8,3 dans la dégradation de la Rhodamine B et du phénol, il est remarqué que $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ pH-8,3 décolore plus rapidement la solution de Rhodamine B tandis que $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NaCit-0,2 est plus efficace dans le traitement du phénol. Les tests photocatalytiques ayant été réalisés à un pH de 7,5, la Rhodamine B ($\text{pK}_a = 3,7$) se trouve en solution sous sa forme zwitterionique (charge globalement neutre) tandis que le phénol ($\text{pK}_a = 10$) est sous sa forme neutre. Nous pouvons donc supposer que ces deux molécules ne vont pas interagir de la même façon avec la surface de ZnO et, en particulier ne pas avoir les mêmes affinités pour les différentes faces cristallographiques de cet oxyde.

Conclusion et perspectives

Des composites $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$, stables en solutions pour la plupart, ont été préparés à travers deux voies de synthèse : l'hétérocoagulation et la méthode hydrothermale assistée par micro-ondes.

Par hétérocoagulation, des ZnO NBs de différents rapports d'aspect ont été adsorbés à la surface de SiO_2 NPs, suite au simple mélange des nanoparticules dissimilaires préformées dans deux solvants compatibles (méthanol-chloroforme pour les ZnO NBs et éthanol pour les SiO_2 NPs). Les propriétés des ZnO NBs avant adsorption sur silice sont conservées après adsorption. Toutefois, une limite concernant cette méthode de préparation réside dans le pourcentage massique en ZnO maximal atteint dû au mode d'adsorption des ZnO NBs sur SiO_2 NPs qui ne semble pas pouvoir excéder 30-35% massique.

La croissance d'un enrobage de ZnO par voie hydrothermale assistée par micro-ondes permet de lever cette limitation et de varier librement la teneur en ZnO du composite (entre 50% et 80%) en ajustant la concentration en précurseurs. Par ailleurs, la morphologie de l'enrobage est modulée par la modification de la concentration en précurseurs, le choix de l'additif organique (PVP vs. citrate de sodium) ou encore le pH initial du le mélange réactionnel.

Ces méthodes optimisées seront donc transposées aux $\text{UCNP}@\text{SiO}_2$ pour la formation des composites d'intérêt dans ce projet : les $\text{UCNP}@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$.

Il a été montré que les composites obtenus par hétérocoagulation ont des propriétés photocatalytiques supérieures à ceux réalisés par voie hydrothermale assistée par micro-ondes, ce qui peut s'expliquer par une dynamique des porteurs de charge plus favorable au sein des ZnO NBs adsorbés au sein des hétéroagrégats. La forte séparation de charge et la longue durée de vie des porteurs de charge pour les hétéroagrégats est probablement la conséquence d'une bonne cristallinité des ZnO NBs.

L'influence d'autres paramètres sur l'activité catalytiques (en particulier la surface spécifique de l'échantillon et la présence de molécules d'additif organique (citrate ou PVP) en surface du ZnO) reste cependant à explorer. Par ailleurs, afin d'améliorer les propriétés des

SiO₂@ZnO préparés par voie hydrothermale assistée par micro-ondes, des étapes subséquentes au traitement micro-ondes pourraient être introduites pour augmenter leur cristallinité.

Références

1. Arriagada, F. J. & Osseo-Asare, K. Synthesis of Nanosize Silica in a Nonionic Water-in-Oil Microemulsion: Effects of the Water/Surfactant Molar Ratio and Ammonia Concentration. *J. Colloid Interface Sci.* **211**, 210–220 (1999).
2. Osseo-Asare, K. & Arriagada, F. J. Growth Kinetics of Nanosize Silica in a Nonionic Water-in-Oil Microemulsion: A Reverse Micellar Pseudophase Reaction Model. *J. Colloid Interface Sci.* **218**, 68–76 (1999).
3. Seow, Z. L. S. *et al.* Controlled Synthesis and Application of ZnO Nanoparticles, Nanorods and Nanospheres in Dye-sensitized Solar Cells. *Nanotechnology* **20**, 045604 (2009).
4. Pacholski, C., Kornowski, A. & Weller, H. Self-Assembly of ZnO: From Nanodots to Nanorods. 4.
5. Cho, S., Jang, J.-W., Lee, J. S. & Lee, K.-H. Exposed Crystal Face Controlled Synthesis of 3D ZnO Superstructures. *Langmuir* **26**, 14255–14262 (2010).
6. Chen, W., Liu, Q., Tian, S. & Zhao, X. Exposed Facet Dependent Stability of ZnO Micro/nano Crystals as a Photocatalyst. *Appl. Surf. Sci.* **470**, 807–816 (2019).
7. Iglesias-Juez, A., Viñes, F., Lamiel-García, O., Fernández-García, M. & Illas, F. Morphology Effects in Photoactive ZnO Nanostructures: Photooxidative Activity of Polar Surfaces. *J. Mater. Chem. A* **3**, 8782–8792 (2015).
8. Li, M. & Li, J. C. Size Effects on the Band-gap of Semiconductor Compounds. *Mater. Lett.* **60**, 2526–2529 (2006).
9. Singh, M., Goyal, M. & Devlal, K. Size and Shape Effects on the Band Gap of Semiconductor Compound Nanomaterials. *J. Taibah Univ. Sci.* **12**, 470–475 (2018).
10. Lv, Y. *et al.* The Surface Oxygen Vacancy Induced Visible Activity and Enhanced UV Activity of a ZnO_{1-x} Photocatalyst. *Catal. Sci. Technol.* **3**, 3136–3146 (2013).
11. Wang, J. *et al.* Oxygen Vacancy Induced Band-Gap Narrowing and Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity of ZnO. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **4**, 4024–4030 (2012).
12. Leelavathi, A., Madras, G. & Ravishankar, N. Origin of Enhanced Photocatalytic Activity and Photoconduction in High Aspect Ratio ZnO Nanorods. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 10795 (2013).
13. Meyer, B. & Marx, D. Density-functional Study of the Structure and Stability of ZnO Surfaces. *Phys. Rev. B* **67**, 035403 (2003).
14. Boujday, S., Wünsch, F., Portes, P., Bocquet, J.-F. & Colbeau-Justin, C. Photocatalytic and Electronic Properties of TiO₂ Powders Elaborated by Sol–gel Route and Supercritical Drying. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **83**, 421–433 (2004).
15. Yun, H. J., Lee, H., Joo, J. B., Kim, W. & Yi, J. Influence of Aspect Ratio of TiO₂ Nanorods on the Photocatalytic Decomposition of Formic Acid. *J. Phys. Chem. C* **113**, 3050–3055 (2009).

16. Daswani, P. & van Herk, A. Hetero-coagulation. in *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials* (eds. Kobayashi, S. & Müllen, K.) 1–8 (Springer Berlin Heidelberg, 2014). doi:10.1007/978-3-642-36199-9_348-1.
17. Furusawa, K. & Anzai, C. Heterocoagulation Behaviour of Polymer Latices with Spherical Silica. *Colloids and Surfaces* **63**, 103–111 (1992).
18. Wang, J. & Yang, X. Raspberry-like Polymer/silica Core-corona Composite by Self-assemble Heterocoagulation based on a Hydrogen-bonding Interaction. *Colloid Polym. Sci.* **286**, 283–291 (2008).
19. López-López, J. M., Moncho-Jordá, A., Puertas, A. M., Schmitt, A. & Hidalgo-Álvarez, R. Multiple Time Scales and Cluster Formation Mechanisms in Charge-heteroaggregation Processes. *Soft Matter* **6**, 3568 (2010).
20. Yang, J., Wang, J., Li, X., Wang, D. & Song, H. Synthesis of Urchin-like Fe₃O₄@SiO₂@ZnO/CdS Core-shell Microspheres for the Repeated Photocatalytic Degradation of Rhodamine B under Visible Light. *Catal. Sci. Technol.* **6**, 4525–4534 (2016).
21. M. Sudha, M. S. Deactivation of photocatalytically active ZnO nanoparticle by surface capping with poly vinyl pyrrolidone. *IOSR-JAC* **3**, 45–53 (2013).
22. Zhang, J. *et al.* Polyvinylpyrrolidone-Directed Crystallization of ZnO with Tunable Morphology and Bandgap. *Adv. Funct. Mater.* **17**, 3897–3905 (2007).
23. Biswas, K., Das, B. & Rao, C. N. R. Growth Kinetics of ZnO Nanorods: Capping-Dependent Mechanism and Other Interesting Features. *J. Phys. Chem. C* **112**, 2404–2411 (2008).
24. Wei, S. F., Lian, J. S. & Jiang, Q. Controlling Growth of ZnO Rods by Polyvinylpyrrolidone (PVP) and their Optical Properties. *Appl. Surf. Sci.* **255**, 6978–6984 (2009).
25. Cho, S., Jung, S.-H. & Lee, K.-H. Morphology-Controlled Growth of ZnO Nanostructures Using Microwave Irradiation: from Basic to Complex Structures. 8.
26. Cho, S. *et al.* Precursor Effects of Citric Acid and Citrates on ZnO Crystal Formation. *Langmuir* **25**, 3825–3831 (2009).
27. Mudunkotuwa, I. A., Rupasinghe, T., Wu, C.-M. & Grassian, V. H. Dissolution of ZnO Nanoparticles at Circumneutral pH: A Study of Size Effects in the Presence and Absence of Citric Acid. *Langmuir* **28**, 396–403 (2012).
28. Vernardou, D. *et al.* pH Effect on the Morphology of ZnO Nanostructures Grown with Aqueous Chemical Growth. *Thin Solid Films* **515**, 8764–8767 (2007).
29. Baruah, S. & Dutta, J. pH-dependent Growth of Zinc Oxide Nanorods. *J. Cryst. Growth* **311**, 2549–2554 (2009).
30. Tada, H. Decomposition Reaction of Hexamine by Acid. *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 255–263 (1960).
31. Zeng, J. H. *et al.* Precursor, Base Concentration and Solvent Behavior on the Formation of Zinc Silicate. *Mater. Res. Bull.* **44**, 1106–1110 (2009).

32. Colbeau-Justin, C., Kunst, M. & Huguenin, D. Structural Influence on Charge-carrier Lifetimes in TiO₂ Powders Studied by Microwave Absorption. *J. Mater. Sci.* **38**, 2429–2437 (2003).
33. Kunst, M., Goubard, F., Colbeau-Justin, C. & Wunsch, F. Electronic Transport in Semiconductor Nanoparticles for Photocatalytic and Photovoltaic Applications. *Mater. Sci. Eng. C* **27**, 1061–1064 (2007).

Chapitre 5.

**Étude des photocatalyseurs
composites avec cœur d'upconversion**

Table des matières

Introduction.....	287
5.1. Photocatalyseurs composites obtenus par hétérocoagulation	289
5.1.1. Adsorption de nanobâtonnets de ZnO de différents rapports d'aspect sur UCNP@SiO ₂	289
5.1.2. Propriétés optiques des hétéroagrégats obtenus	293
5.1.3. Propriétés électroniques	298
5.1.4. Propriétés photocatalytiques	302
5.1.5. Bilan intermédiaire.....	306
5.2. Photocatalyseurs composites obtenus par voie hydrothermale assistée par micro-ondes.....	307
5.2.1. Morphologie des UCNP@SiO ₂ @ZnO préparés	307
5.2.2. Propriétés optiques des composites obtenus	312
5.2.3. Propriétés électroniques	314
5.2.4. Propriétés photocatalytiques	318
Conclusion et perspectives	322
Références.....	324

Introduction

Ce chapitre est consacré à la formation finale des UCNP@SiO₂@ZnO depuis les UCNP@SiO₂, en se basant sur les enrobages de ZnO par hétérocoagulation et par voie hydrothermale assistée par micro-ondes, optimisés dans le chapitre précédent.

Dans un premier temps, l'objectif est donc de transposer l'enrobage de ZnO par hétérocoagulation avec les SiO₂ NPs aux UCNP@SiO₂. La transposition de l'enrobage de ZnO par voie hydrothermale assistée par micro-ondes sera réalisée dans un second temps pour la formation de UCNP@SiO₂@ZnO.

Les propriétés des composites UCNP@SiO₂@ZnO obtenus seront ensuite caractérisées. Une attention sera portée à l'étude de la morphologie, des propriétés optiques, électroniques et photocatalytiques de ces matériaux, afin d'apporter une compréhension dans la relation structure-propriétés pour la préparation de UCNP@SiO₂@ZnO efficaces.

Partie 1

Photocatalyseurs composites obtenus par hétérocoagulation

La transposition de la méthode d'hétérocoagulation établie pour les SiO₂ NPs aux UCNP@SiO₂ a facilement été mise en place. D'une part, la chimie de surface des SiO₂ NPs et des UCNP@SiO₂ est, a priori, identique et, d'autre part la surface spécifique théorique (déterminée sur la base de leurs dimensions et de leur géométrie) des deux est similaire (35 m²/g pour les SiO₂ NPs contre 30 m²/g pour les UCNP@SiO₂).

Certaines expériences d'hétérocoagulation auraient pu être reproduites avec les UCNP@SiO₂, notamment celle où le rapport en masse ($r = m_{\text{ZnO}}/m_{\text{SiO}_2}$) est varié, pour connaître la valeur de r pour laquelle la saturation en adsorbat a lieu. Comme la surface spécifique théorique des SiO₂ NPs est proche de celle des UCNP@SiO₂, il a été supposé que le plateau d'adsorption en ZnO NBs serait atteint pour des valeurs de r similaires pour les SiO₂ NPs et les UCNP@SiO₂. Nous nous sommes donc principalement intéressés à l'adsorption de ZnO NBs ayant divers rapports d'aspect sur UCNP@SiO₂.

5.1.1. Adsorption de nanobâtonnets de ZnO de différents rapports d'aspect sur UCNP@SiO₂

L'hétérocoagulation de ZnO NBs sur UCNP@SiO₂ a été conduite selon le protocole de la partie 2.2.4.a page 121. Pour cette série de synthèses, des ZnO NBs de divers rapports d'aspect sont mélangés aux UCNP@SiO₂-4 (UCNPs ayant une couche de silice de 4 nm) et les échantillons seront notés UCNP@SiO₂@ZnO NB-X, avec X le rapport d'aspect des ZnO NBs.

Les clichés MET et MEB de UCNP@SiO₂-4 ainsi que des échantillons de UCNP@SiO₂@ZnO NB-X sont reportés sur la Figure 5.1.

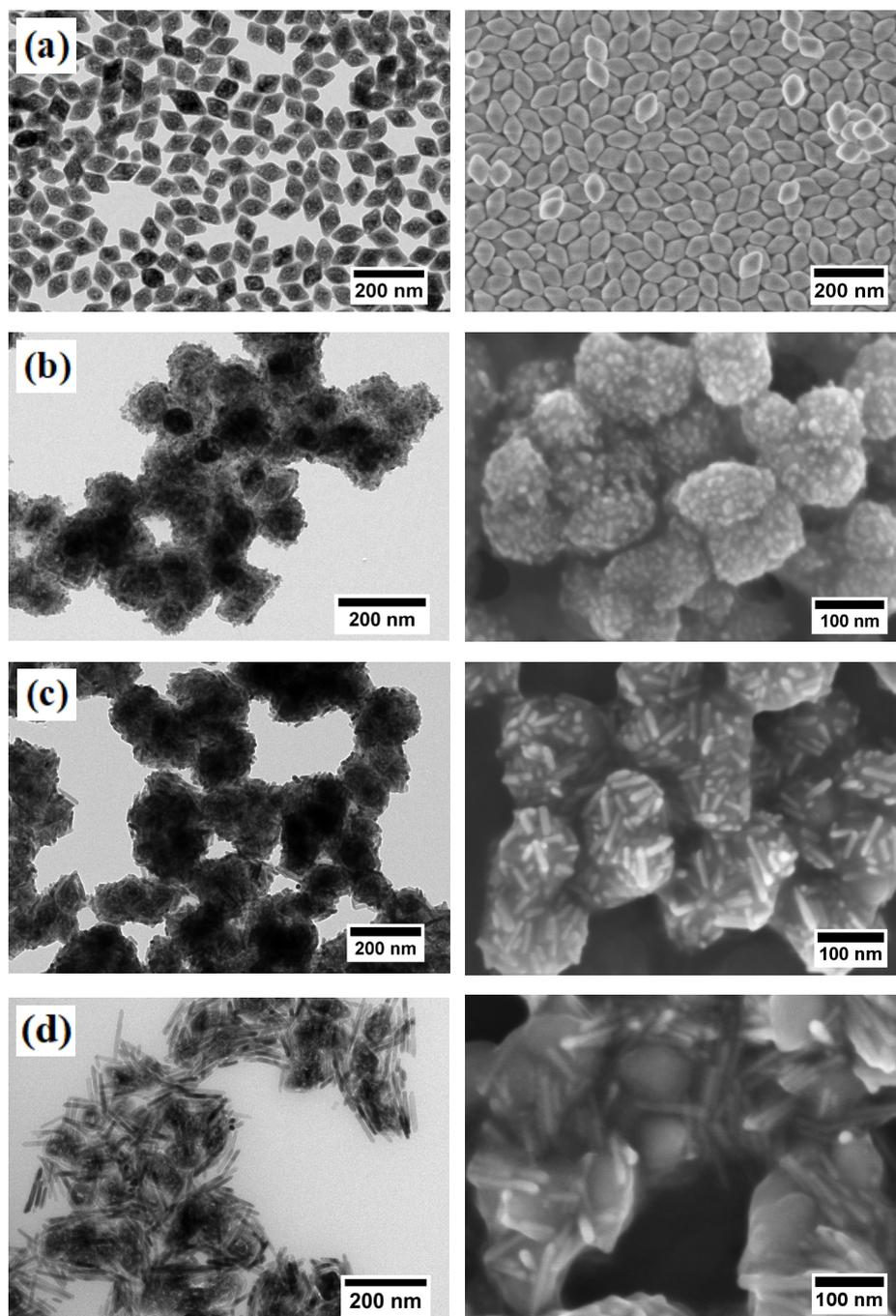


Figure 5.1. Images MET et MEB de (a) UCNP@SiO₂, (b) UCNP@SiO₂@ZnO NB-2, (c) UCNP@SiO₂@ZnO NB-4,3 et (d) UCNP@SiO₂@ZnO NB-7,3.

Tout d'abord, les UCNP@SiO₂ ont une surface régulière et la forme bipyramidale des UCNPs, à peine adoucie par l'addition de la coquille de silice, reste clairement visible, ce qui confirme la finesse et l'homogénéité du recouvrement. Ensuite, l'adsorption des ZnO NBs par hétérocoagulation est également confirmée. À l'image de ce qui a été observé concernant les SiO₂ NPs, les hétéroagrégats formés sont moins homogènes avec l'augmentation du rapport d'aspect des ZnO NBs. Il est donc encore vérifié ici que la formation d'hétéroagrégats

homogènes n'est favorisée que lorsque la différence en taille entre les deux particules est importante. L'image MEB de UCNP@SiO₂@ZnO NB-7,3 rend d'ailleurs bien compte que la surface des UCNP@SiO₂ n'est pas saturée en ZnO NBs, contrairement à ce qui est constaté pour les deux autres composites UCNP@SiO₂@ZnO NB-2 et UCNP@SiO₂@ZnO NB-4,3.

Les teneurs massiques en ZnO ont été déterminées par EDX au sein des différents hétéroagrégats (Tableau 5.1). Ils sont similaires, autour de 30%, pour UCNP@SiO₂@ZnO NB-2 et UCNP@SiO₂@ZnO NB-4,3. Pour UCNP@SiO₂@ZnO NB-7,3, le pourcentage massique moyen est légèrement plus bas (25%), ce qui pourrait indiquer que moins ZnO NB-7,3 s'adsorbent sur les UCNP@SiO₂, comparés aux autres ZnO NBs. Cela reste cependant à confirmer parce que les valeurs mesurées indiquent une grande variabilité ($25 \pm 10\%$)

Tableau 5.1. Pourcentage massique en ZnO par MET-EDX au sein des différents hétéroagrégats UCNP@SiO₂@ZnO NB-X.

Échantillon	UCNP@SiO ₂ @ZnO NB-2	UCNP@SiO ₂ @ZnO NB-4,3	UCNP@SiO ₂ @ZnO NB-7,3
%m de UCNP (%)	56 ± 5	54 ± 6	63 ± 5
%m de SiO ₂ (%)	11 ± 2	10 ± 2	12 ± 2
%m de ZnO (%)	33 ± 5	36 ± 4	25 ± 10

L'absence d'augmentation de la teneur en ZnO (voire la diminution) avec l'augmentation de la taille des bâtonnets n'était pas l'effet initialement attendu. Une augmentation de la teneur en ZnO en élevant la taille des bâtonnets était espérée. Toutefois, ces résultats sont en accord avec ce qui a été conclu dans l'étude des SiO₂@ZnO NBs, où la limitation du pourcentage massique en ZnO au sein des hétéroagrégats s'explique par le mode d'adsorption des bâtonnets sur la surface de silice : les longs bâtonnets de ZnO, qui ont plutôt tendance à s'adsorber à plat, bloquent donc la surface et repoussent l'adsorption ultérieure d'autres nanobâtonnets.

Des mesures de DLS et de potentiel zêta ont également été menées afin de vérifier la stabilité colloïdale des hétéroagrégats UCNP@SiO₂@ZnO NBs. Les différents hétéroagrégats sont stables dans l'eau et présentent un diamètre hydrodynamique de 220 à 240 nm (Figure 5.2). Ce diamètre étant relativement plus élevé que celui attendu pour des hétéroagrégats isolés (~ 120 nm sur la base des clichés MET) ; il existerait donc de petits agglomérats en solution.

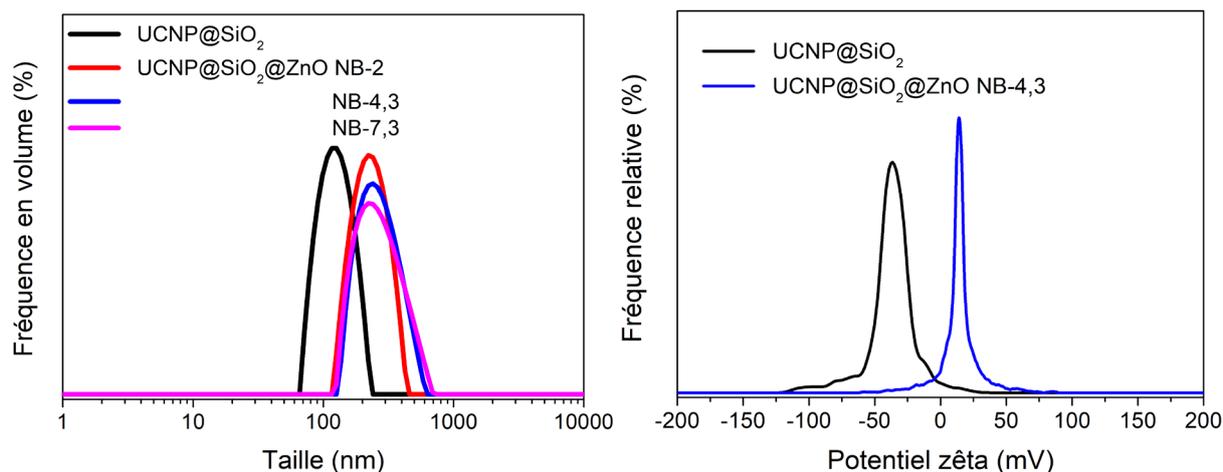


Figure 5.2. (a) Mesures DLS des différents hétéroagrégats et mesure de potentiel zêta d'un des UCNP@SiO₂@ZnO NB-4,3, dispersés dans l'eau à pH 7,1 à une concentration de 0,1 mg/mL.

La valeur de potentiel zêta des hétéroagrégats formés, de +14 mV, est trop faible pour permettre une stabilisation de la suspension colloïdale des hétéroagrégats par répulsion électrostatique, ce qui va également dans le sens de la formation de petites agglomérats. Par ailleurs, la valeur de signe positive des hétéroagrégats UCNP@SiO₂@ZnO NBs rend bien compte de l'adsorption de ZnO NBs à la surface de UCNP@SiO₂ chargée de manière opposée dans les mêmes conditions.

Les diffractogrammes de UCNP@SiO₂ et des hétéroagrégats UCNP@SiO₂@ZnO NBs sont présentés sur la Figure 5.3.

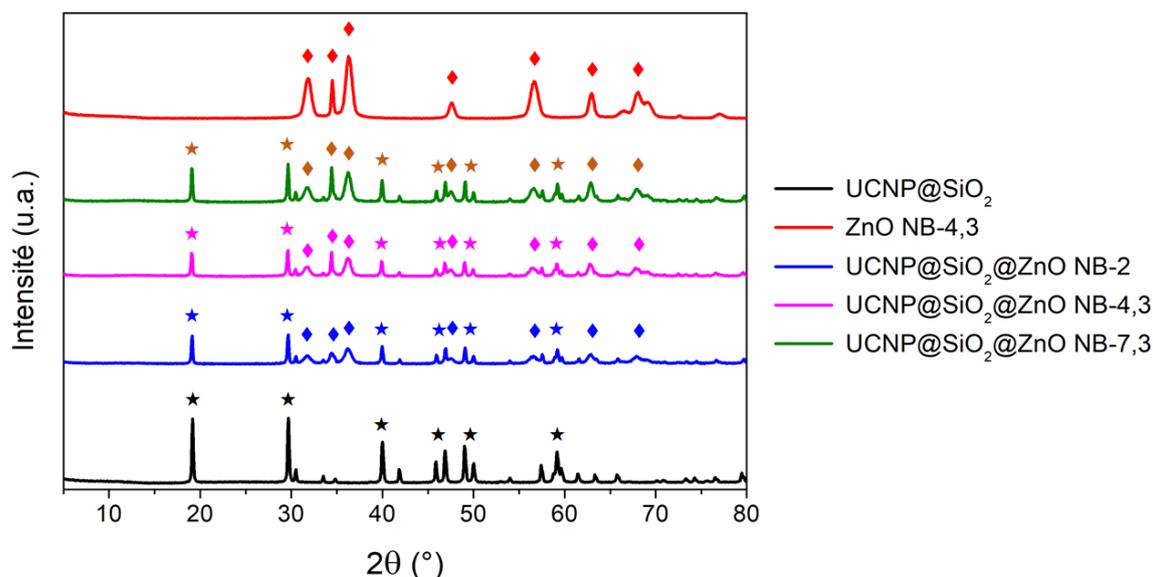


Figure 5.3. Diffractogrammes de UCNP@SiO₂ ainsi que de différents hétéroagrégats UCNP@SiO₂@ZnO NBs. Quelques pics caractéristiques indexés du ZnO (◆) selon le fichier ICDD 36-1451 et de UCNP@SiO₂ (plus précisément de LiYF₄ car silice amorphe) (★) selon le fichier ICDD 17-0874.

Les diffractogrammes des composites UCNP@SiO₂@ZnO NBs confirment, après hétérocoagulation, la présence de la phase cristalline wurtzite des ZnO NBs, en plus de celle des UCNPs.

Les tailles de cristallites de ZnO au sein des UCNP@SiO₂@ZnO NBs ont été calculées à partir de l'équation de Scherrer. Le Tableau 5.2 regroupe les valeurs déterminées pour les UCNP@SiO₂@ZnO NBs ainsi que pour les ZnO NBs seuls. Il n'y a pas de différence significative en terme de taille des cristallites avant et après hétérocoagulation. Ainsi, il est vérifié que l'adsorption des ZnO NBs sur UCNP@SiO₂ ne provoque pas une modification de la cristallinité du ZnO.

Tableau 5.2. Tailles de cristallites de ZnO au sein des différents échantillons de UCNP@SiO₂@ZnO NBs, comparés à celles des ZnO NBs. Écart-types déterminés sur deux séries d'échantillons.

Orientation	(100)	(002)	(101)
NB-2	8 ± 1	17 ± 4	9 ± 1
UCNP@SiO ₂ @ZnO NB-2	8 ± 1	16 ± 3	8 ± 2
NB-4,3	10 ± 2	36 ± 5	12 ± 2
UCNP@SiO ₂ @ZnO NB-4,3	11 ± 1	35 ± 3	11 ± 1
NB-7,3	11 ± 1	44 ± 6	12 ± 1
UCNP@SiO ₂ @ZnO NB-7,3	11 ± 1	45 ± 5	13 ± 2

5.1.2. Propriétés optiques des hétéroagrégats obtenus

La Figure 5.4 regroupe les spectres UV-visible des hétéroagrégats UCNP@SiO₂@ZnO NBs, avant et après lavage. Il est remarqué que la ligne de base des spectres se trouve au niveau zéro, contrairement à ce qui a été vu pour les SiO₂@ZnO NBs. Il semble donc que les composites UCNP@SiO₂@ZnO NB diffusent moins la lumière que les composites SiO₂@ZnO ce qui pourrait traduire une meilleure stabilité des suspensions colloïdales. Les valeurs d'absorbance à $\lambda = 354$ nm, avant et après lavage des mélanges, sont reportées dans le tableau ci-dessous.

Il a été vu précédemment (Tableau 5.1 page 291) que le pourcentage massique en ZnO dans les différents UCNP@SiO₂@ZnO NBs est autour de 35%, sauf pour UCNP@SiO₂@ZnO

NB-7,3 dont la teneur en ZnO semble plus faible ($25 \pm 10\%$). Les spectres UV-visible de la Figure 5.4 ainsi que le Tableau 5.3 ne confirment pas cette observation. En effet, il semble ici que UCNP@SiO₂@ZnO NB-7,3 possède un pourcentage massique en ZnO similaire aux autres hétéroagrégats.

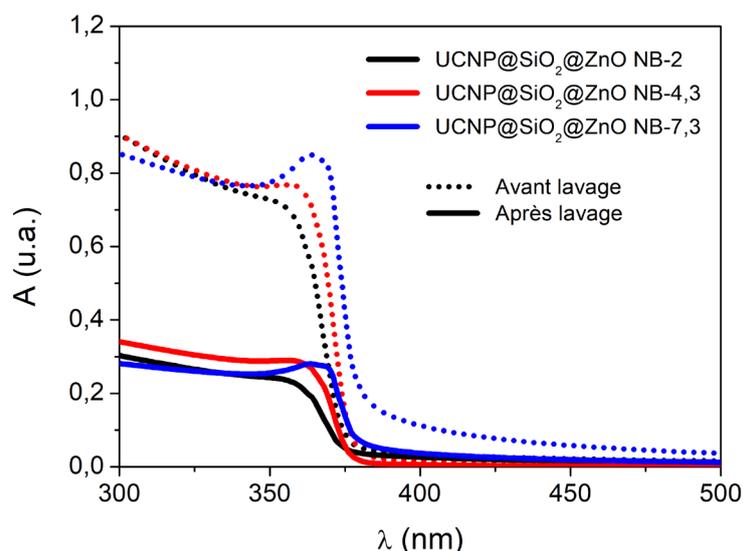


Figure 5.4. Spectres UV-visible des hétéroagrégats UCNP@SiO₂@ZnO NBs, avant et après lavage.

Tableau 5.3. Absorbances à $\lambda = 354 \text{ nm}$, avant et après lavage, des échantillons préparés.

Échantillon	UCNP@SiO ₂ @ZnO NB-2	UCNP@SiO ₂ @ZnO NB-4,3	UCNP@SiO ₂ @ZnO NB-7,3
Avant lavage	0,71	0,77	0,79
Après lavage	0,24	0,29	0,26
Rapport avant/après	0,34	0,38	0,33

Par ailleurs, à partir des rapports en absorbance avant et après lavage, il semblerait que les pourcentages massiques en ZnO pour les différents échantillons soient similaires et que le rapport r ($m_{\text{ZnO}}/m_{\text{UCNP@SiO}_2}$) de saturation soit autour de 1 (rapport de mélange r de 2 pour la préparation des hétéroagrégats). Les teneurs en ZnO qui peuvent être estimées à partir de l'EDX et de l'UV sont alors significativement différentes puisque la teneur en ZnO sur la base de l'UV serait proche de 50% (contre 30% sur la base de l'EDX). La quantification du ZnO par UV est cependant assez imprécise, en particulier du fait d'une estimation imprécise des concentrations de chacune des solutions utilisées pour l'hétérocoagulation. Il reste également possible que le MET-EDX sous-évalue le pourcentage massique en ZnO dans les composites. Des analyses

complémentaires (ICP ou spectroscopie de fluorescence X) permettraient de déterminer de manière plus précise la composition chimique de ces composites.

En outre, au vu de la conservation de la cristallinité et de la taille des cristallites des ZnO NBs après hétérocoagulation, il est attendu que les longueurs d'onde d'absorption maximale et le gap d'énergie des divers échantillons de UCNP@SiO₂@ZnO NBs soient identiques aux ZnO NBs correspondants. Cela est bien le cas comme l'indique les valeurs reportées dans le Tableau 5.4.

Tableau 5.4. Longueurs d'onde d'absorption maximale λ_{max} et gap d'énergie E_g des UCNP@SiO₂@ZnO NBs comparés aux ZnO NBs. Écart-types déterminées sur deux séries de synthèses.

	λ_{max} (nm)	E_g (eV)
NB-2	354 ± 2	3,33 ± 0,02
UCNP@SiO₂@ZnO NB-2	354 ± 2	3,33 ± 0,04
NB-4,3	357 ± 3	3,30 ± 0,03
UCNP@SiO₂@ZnO NB-4,3	358 ± 3	3,30 ± 0,03
NB-7,3	361 ± 3	3,28 ± 0,03
UCNP@SiO₂@ZnO NB-7,3	363 ± 3	3,27 ± 0,02

La luminescence d'upconversion des hétéroagrégats UCNP@SiO₂@ZnO NBs a également été caractérisée. La caractérisation ne porte pas sur l'ensemble des composites formés mais seulement sur UCNP@SiO₂@ZnO NB-2 et UCNP@SiO₂@ZnO NB-4,3.

Les spectres de photoluminescence ont été acquis sous les mêmes condition et chaque solution contient 0,5 mg/mL de UCNPs. Les courbes d'upconversion ont été normalisées sur la bande à 792 nm. Une diminution en intensité de l'émission dans l'UV (bandes à 347 et 362 nm) est observée en comparant les spectres normalisés de UCNP@SiO₂@ZnO NB-2 et UCNP@SiO₂@ZnO NB-4,3 à celui de UCNP@SiO₂ (Figure 5.5). Il y a deux explications possibles à cette diminution : (1) les ZnO NBs absorbent l'UV émis par les UCNPs ou (2) une diffusion plus importante de la lumière émise dans l'UV par les composites.

La seconde possibilité contribuerait à un allongement du trajet optique moyen des rayonnements émis dans l'UV avant d'atteindre le détecteur. Une plus forte atténuation du

rayonnement UV pourrait alors avoir lieu, suite à une absorption complémentaire des UV par les composites dans la solution. Des analyses supplémentaires restent à réaliser (e.g. effet de la variation de la concentration en composites sur les intensités de photoluminescence) dans le but de mieux élucider l'origine de ce phénomène.

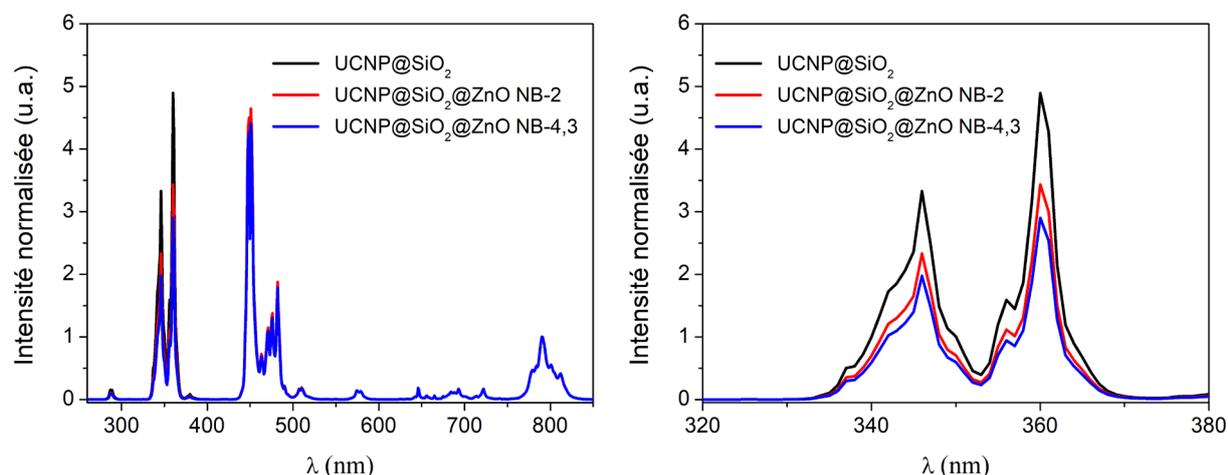


Figure 5.5. Spectres de photoluminescence de UCNP@SiO₂, UCNP@SiO₂@ZnO NB-2 et UCNP@SiO₂@ZnO NB-4,3 dans l'éthanol, sous une excitation laser 976 nm (densité de puissance de 1900 W/cm² et faisceau ayant un diamètre de 400 μm), normalisés sur la bande à 792 nm (à gauche). Zoom sur les bandes d'émission UV à 347 nm et 362 nm (à droite).

Nous pouvons également observer à partir des spectres de la Figure 5.5 que, bien que l'émission dans l'UV soit atténuée, elle n'est pas complètement supprimée. L'absorption par le ZnO des UV émis par les UCNPs n'est donc que partielle (à hauteur de 41% pour les UCNP@SiO₂@ZnO NB-4,3 et 32% pour les UCNP@SiO₂@ZnO NB-2, en comparant les intensités intégrées des émissions dans l'UV à celle des UCNP@SiO₂). Cela est certainement dû à la limite en pourcentage massique en ZnO au sein des hétéroagrégats.

Les ratios en absorption d'UV ne sont pas similaires pour UCNP@SiO₂@ZnO NB-2 et UCNP@SiO₂@ZnO NB-4,3. Cet écart pourrait être expliqué, soit par le fait que les propriétés optiques de ZnO NB-2 et ZnO NB-4,3 diffèrent, soit par les variations légères du pourcentage massique en ZnO au sein des hétéroagrégats (voir Tableau 5.1 page 291). À noter qu'une variation éventuelle de la teneur en UCNPs n'entre pas en ligne de compte parce que les spectres de photoluminescence sont normalisés sur la bande émise dans le proche IR à 792 nm.

En outre, un calcul a été réalisé afin de déterminer l'épaisseur théorique d'une coquille continue de ZnO, pour atteindre une transmittance $T_{\text{ZnO}}(\lambda)$ aux UV émis par les UCNPs inférieure à 5%. La formule utilisée est présentée dans l'Éq. 5.1, où α_{ZnO} est le coefficient

d'absorption, k le coefficient d'extinction de ZnO extrait depuis les travaux de Aguilar et al.¹ (e.g. $k = 0,225$ à 360 nm) et d_{coquille} l'épaisseur de la coquille de ZnO.

$$T_{\text{ZnO}}(\lambda) = e^{-\alpha_{\text{ZnO}} \cdot d_{\text{coquille}}} \quad \text{Éq. 5.1}$$

$$\text{avec } \alpha_{\text{ZnO}} = \frac{4\pi k}{\lambda}$$

Pour une transmittance inférieure à 5%, la couche de ZnO doit avoir une épaisseur très élevée (supérieure à 480 nm). Dans le cas de UCNP@SiO₂@ZnO NBs, nous pouvons estimer l'épaisseur de l'enrobage de ZnO à la largeur des ZnO NBs soit approximativement de 10 nm (cette hypothèse s'appuie sur les clichés MEB qui montrent que les ZnO NBs ont tendance à s'adsorber à plat sur la surface des UCNP@SiO₂ (Figure 5.1, page 290). Toujours sur la base d'un calcul théorique, un enrobage de ZnO d'une épaisseur de 10 nm ne devrait conduire à l'absorption que de 8% de la lumière UV incidente, soit une valeur nettement inférieure à celle observée sur les spectres de luminescence (absorption de 30-40% des UV émis par les UCNPs). Une telle absorption correspond, théoriquement, à une couche de ZnO d'une épaisseur comprise entre 40 nm (30% d'absorption) et 70 nm (40% d'absorption). Cet écart indique que hormis l'absorption directe par la couche de ZnO des UV émis par l'UCNP de cœur, d'autres phénomènes doivent entrer en jeu, comme l'absorption du rayonnement UV émis par une particule d'upconversion par du ZnO présent à la surface d'une autre particule d'upconversion ou le transfert d'énergie par résonance de fluorescence (FRET).²⁻⁵

Pour qu'un tel transfert d'énergie ait lieu, il faut qu'un certain nombre de critères soient remplis, ce qui est le cas pour les composites UCNP@SiO₂@ZnO préparés ici :

1. le donneur (les UCNPs) doit avoir une durée de vie suffisamment longue ;
2. le spectre d'émission du donneur recouvre le spectre d'absorption de l'accepteur (la coquille de ZnO) ;
3. la distance entre le donneur et l'accepteur est inférieure à 10 nm (pour les composites préparés ici, UCNP et ZnO séparés d'une couche de silice de 4 nm).

La migration des photons UV émis par les UCNPs vers la coquille de ZnO dans les composites UCNP@SiO₂@ZnO par FRET pourrait donc jouer un rôle important, et cela malgré la présence de la fine coquille de silice. L'action simultanée des phénomènes de transfert d'énergie et de réabsorption des photons UV émis par les UCNPs serait alors bénéfique à l'optimisation des propriétés optiques des UCNP@SiO₂@ZnO. Pour conclure de manière univoque quant au rôle

du FRET dans l'absorption du rayonnement émis par le cœur d'upconversion, il aurait fallu déterminer la contribution de l'absorption par les coquilles de ZnO d'autres particules d'upconversion. Pour cela, il aurait été nécessaire de réaliser des expériences à différentes concentrations en composites (l'absorption par le ZnO présent par une coquille de ZnO d'une autre particule d'upconversion devant diminuer quand la concentration en composites diminue, les autres phénomènes restant, eux, constants). Cela n'a pas pu être réalisé faute de temps.

En excluant l'influence des propriétés optiques de l'enrobage de ZnO formé, il est supposé que plus le pourcentage massique en ZnO est élevé, plus l'absorption des UV émis par les cœurs d'upconversion ou le transfert d'énergie vers la couche de ZnO serait forte. Une réponse à cette hypothèse sera apportée dans la seconde partie de ce chapitre.

5.1.3. Propriétés électroniques

Pour avoir une meilleure compréhension de la dynamique des porteurs de charge, les hétéroagrégats UCNP@SiO₂@ZnO NB-2, UCNP@SiO₂@ZnO NB-4,3 ont été caractérisés par TRMC. Il a tout d'abord été vérifié que les UCNPs et UCNP@SiO₂, n'étant pas des semi-conducteurs, ne développent pas de porteurs de charge sous irradiation de lumière (signal plat quelle que soit la longueur d'onde d'excitation, Figure 5.6).

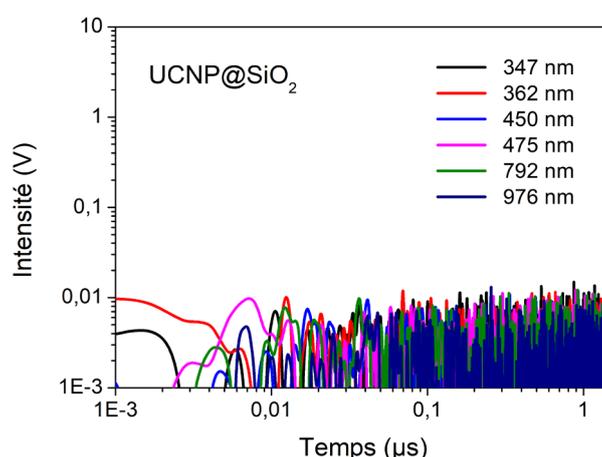


Figure 5.6. Mesures de TRMC de UCNP@SiO₂ sous différentes longueurs d'onde d'excitation.

De plus, les hétéroagrégats UCNP@SiO₂@ZnO NBs ne présentent pas de formation de porteurs de charge sous irradiation proche IR à 792 nm et 976 nm (Figure 5.7). Il n'est pas surprenant que les UCNP@SiO₂@ZnO NBs n'exhibent pas une formation de porteurs de charge sous excitation proche IR à 792 nm.

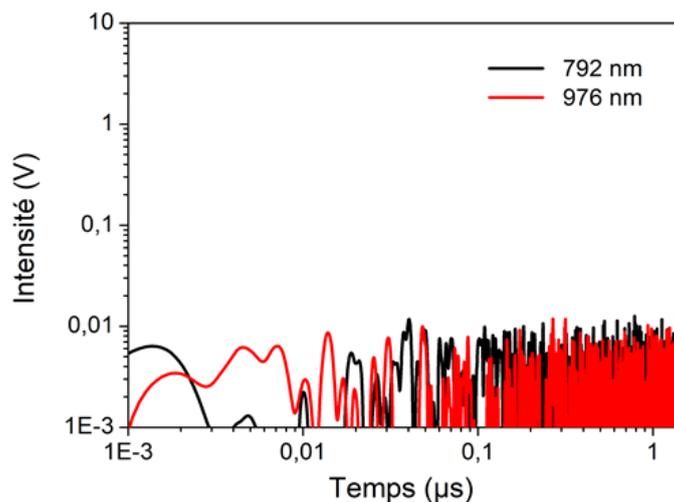


Figure 5.7. Exemples de mesures de TRMC de UCNP@SiO₂@ZnO NBs sous irradiation à 792 nm et 976 nm.

En revanche, une séparation de charge sous excitation à 976 nm (longueur d'onde d'excitation des UCNPs conduisant notamment à l'émission d'UV) aurait démontré une synergie entre le cœur d'upconversion et la coquille de ZnO dans la formation de porteurs de charge. Cela n'est pas le cas en raison de la nature de l'excitation utilisée pour une caractérisation TRMC. En effet, afin d'acquérir un signal exploitable en TRMC, sans saturation de l'acquisition, une excitation pulsée de faible durée (7 ns) avec une fréquence de pulse relativement faible (10 Hz) est impérative. Or, le processus d'upconversion requiert de préférence une excitation continue, en particulier pour l'émission de lumière énergétique bleue ou UV (à 4 et 5 photons), ou à minima une excitation pulsée de longue durée (e.g. 200 μ s). Il n'est donc pas possible de valider par TRMC qu'une excitation des hétéroagrégats UCNP@SiO₂@ZnO, sous un rayonnement à 976 nm, induit une émission d'UV par les UCNPs conduisant à une séparation de charge au sein du ZnO.

La TRMC reste très utile pour caractériser la formation des porteurs de charge sous irradiation UV-visible au sein des particules de ZnO et voir si la présence du cœur d'upconversion a une influence sur la formation de ces porteurs de charge. Les hétéroagrégats UCNP@SiO₂@ZnO NBs ont été excités sous irradiation à 347 nm, 362 nm, 450 nm et 475 nm, les principales longueurs d'onde d'émission des UCNPs. Les chronogrammes obtenus sont présentés dans la Figure 5.8.

Une analyse qualitative de cette figure indique que plus le rapport d'aspect des ZnO NBs adsorbés augmente, plus la formation de porteurs de charge est importante dans la mesure où l'intensité maximale I_{\max}/n_{hv} est, quelle que soit la longueur d'onde incidente choisie, plus

importante pour les composites élaborés à partir des ZnO NBs les plus longs (UCNP@SiO₂@ZnO NB-4,3). Les tendances observées sous excitation UV ou visible pour les ZnO NBs seuls se retrouvent donc pour les hétéroagrégats UCNP@SiO₂@ZnO NBs.

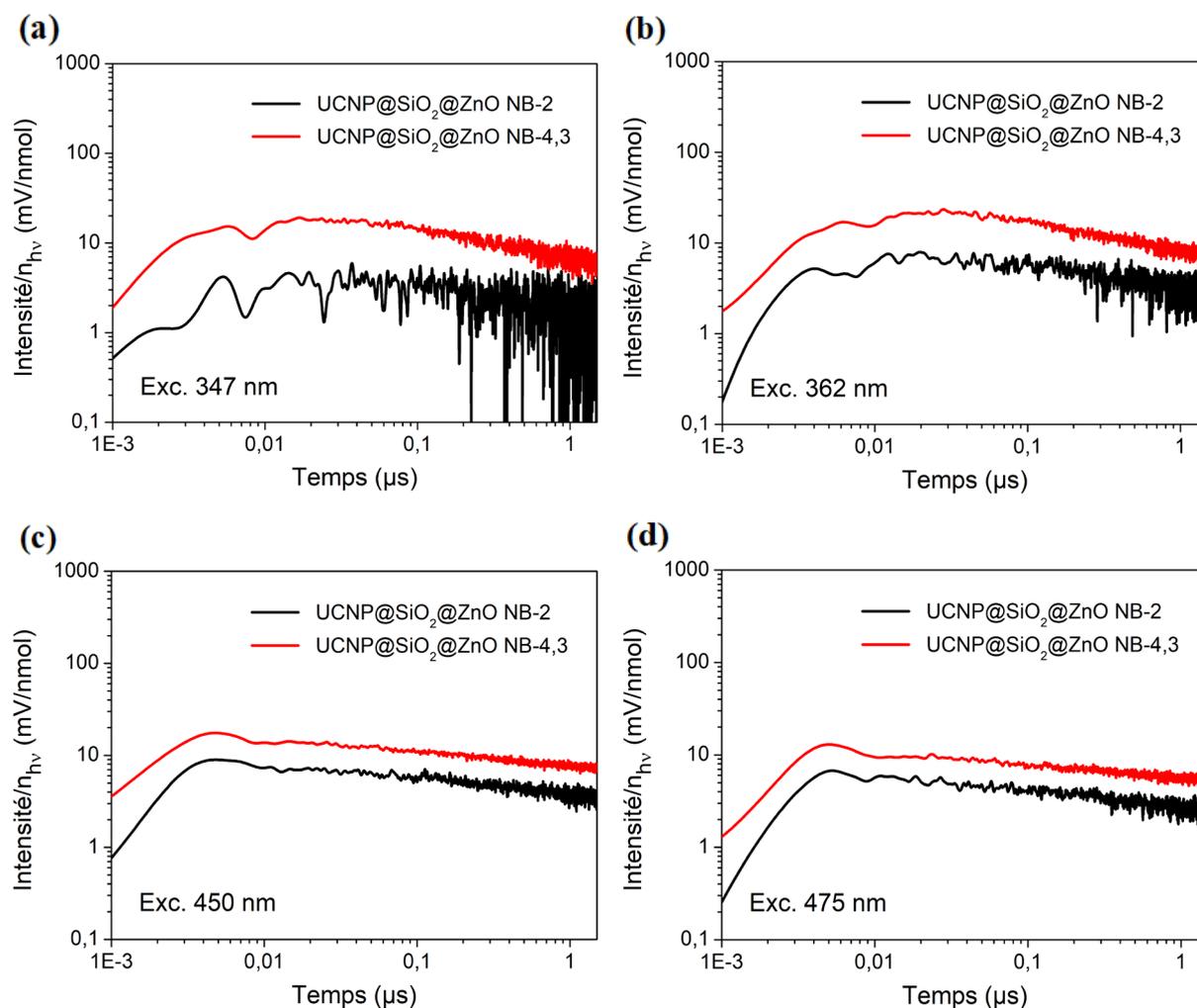


Figure 5.8. Mesures de TRMC des UCNP@SiO₂@ZnO NBs, sous une excitation à : (a) 347 nm, (b) 362 nm, (c) 450 nm et (d) 475 nm.

Les valeurs de $I_{\max}/n_{h\nu}$ des UCNP@SiO₂@ZnO NBs reportées dans le Tableau 5.5, avec celles de ZnO NBs correspondants. Les valeurs d'intensité maximales étant dépendantes de multiples facteurs, elles ne sont donc que qualitativement comparées. Globalement, l'intensité $I_{\max}/n_{h\nu}$ des UCNP@SiO₂@ZnO NBs est soit comparable (sous irradiation UV à 347 nm ou à 362 nm), soit atténuée par rapport aux ZnO NBs respectifs (sous irradiation visible à 450 nm ou à 475 nm).

Ensuite, il a précédemment été vu que la vitesse de décroissance des signaux TRMC est indépendante du rapport d'aspect des ZnO NBs. Par comparaison de valeurs de $I_{40\text{ns}}/I_{\max}$

représentatives de la recombinaison aux temps courts (après 40 ns) des porteurs de charge, il est remarqué que cette recombinaison des porteurs de charge au sein des ZnO NBs adsorbés sur UCNP@SiO₂ ne varie pas significativement par rapport aux ZnO seuls (valeurs de ~ 0,8).

Tableau 5.5. Valeurs de I_{max}/n_{hv} extraites des chronogrammes de TRMC concernant les différents SiO₂@ZnO NBs et ZnO NBs respectifs.

λ (nm)	I_{max}/n_{hv} (mV/nmol)			
	NB-2	UCNP@SiO ₂ @ZnO NB-2	NB-4,3	UCNP@SiO ₂ @ZnO NB-4,3
347	8 ± 1	5 ± 1	20 ± 1	18 ± 1
362	9 ± 2	8 ± 1	20 ± 1	19 ± 1
450	25 ± 2	9 ± 1	98 ± 4	22 ± 2
475	21 ± 1	7 ± 1	89 ± 1	14 ± 1

Tableau 5.6. Valeurs de I_{40ns}/I_{max} extraites des chronogrammes de TRMC concernant les différents SiO₂@ZnO NBs et ZnO NBs respectifs.

λ (nm)	I_{40ns}/I_{max}			
	NB-2	UCNP@SiO ₂ @ZnO NB-2	NB-4,3	UCNP@SiO ₂ @ZnO NB-4,3
347	0,79 ± 0,03	0,82 ± 0,03	0,82 ± 0,04	0,90 ± 0,04
362	0,77 ± 0,05	0,78 ± 0,02	0,84 ± 0,01	0,91 ± 0,06
450	0,77 ± 0,01	0,76 ± 0,02	0,84 ± 0,04	0,73 ± 0,04
475	0,78 ± 0,01	0,71 ± 0,02	0,86 ± 0,01	0,72 ± 0,04

Tableau 5.7. Valeurs de k_D extraites des chronogrammes de TRMC concernant les différents ZnO NBs.

λ (nm)	k_D			
	NB-2	UCNP@SiO ₂ @ZnO NB-2	NB-4,3	UCNP@SiO ₂ @ZnO NB-4,3
347	0,23 *	0,27 *	0,23 ± 0,01	0,27 ± 0,01
362	0,23 *	0,25 *	0,23 ± 0,01	0,24 ± 0,02
450	0,18 ± 0,01	0,19 ± 0,01	0,17 ± 0,01	0,16 ± 0,01
475	0,18 ± 0,01	0,21 ± 0,01	0,17 ± 0,01	0,15 ± 0,01

* Valeurs approximatives car le coefficient de détermination est inférieur à 0,6. Pour les autres valeurs, le coefficient est supérieur à 0,85.

Les valeurs de k_D sont, quant à elles, représentatives de la cinétique de recombinaison des porteurs de charge aux temps longs (> 200 ns). À l'image de ce qui a été observé pour les ZnO NBs seuls, il est constaté que les valeurs de k_D sont autour de 0,2, quel que soit l'échantillon de UCNP@SiO₂@ZnO NBs.

L'adsorption des ZnO NBs à la surface de UCNP@SiO₂ ne semble pas influencer de manière significative leurs propriétés électroniques et la dynamique des porteurs de charge. De plus, comme déjà constaté pour les ZnO NBs seuls, il est préférable d'utiliser les ZnO NBs de plus haut rapport d'aspect afin de maximiser la formation de porteurs de charge.

5.1.4. Propriétés photocatalytiques

La formation de porteurs de charge, sous irradiation UV ou visible ayant été confirmée pour les échantillons de UCNP@SiO₂@ZnO NBs, des mesures préliminaires d'activité catalytique ont été réalisées. Cette étude « préliminaire » a pour but de montrer que les composites formés sont actifs sous rayonnement proche IR.

Avant cela, il a tout d'abord été vérifié qu'ils le sont bien sous irradiation UV. La Figure 5.9 montre les tests photocatalytiques de décoloration de la Rhodamine B réalisés en présence de UCNP@SiO₂ ou de différents UCNP@SiO₂@ZnO NBs. Les courbes présentées sont la résultante d'une moyenne sur trois tests impliquant une même série de UCNP@SiO₂@ZnO NBs synthétisée. À noter que les barres d'erreur ne sont pas indiquées pour plus de lisibilité (écarts à la moyenne autour de 10%).

La Rhodamine B n'est pas photolysée (pas de dégradation en l'absence de photocatalyseur) dans les conditions décrites et son adsorption sur les UCNP@SiO₂@ZnO NBs est par ailleurs négligeable. La décoloration constatée en présence des hétéroagrégats est donc seulement due à leur activité photocatalytique. De plus, plus le rapport d'aspect des ZnO NBs adsorbés sur les UCNP@SiO₂ augmente, meilleure est l'activité photocatalytique des hétéroagrégats qui en résultent, ce qui est cohérent avec les dynamiques de porteurs de charge précédemment déterminées.

Les constantes cinétiques apparentes associées aux UCNP@SiO₂@ZnO NBs sont comparées à celles des ZnO NBs correspondants dans le Tableau 5.8.

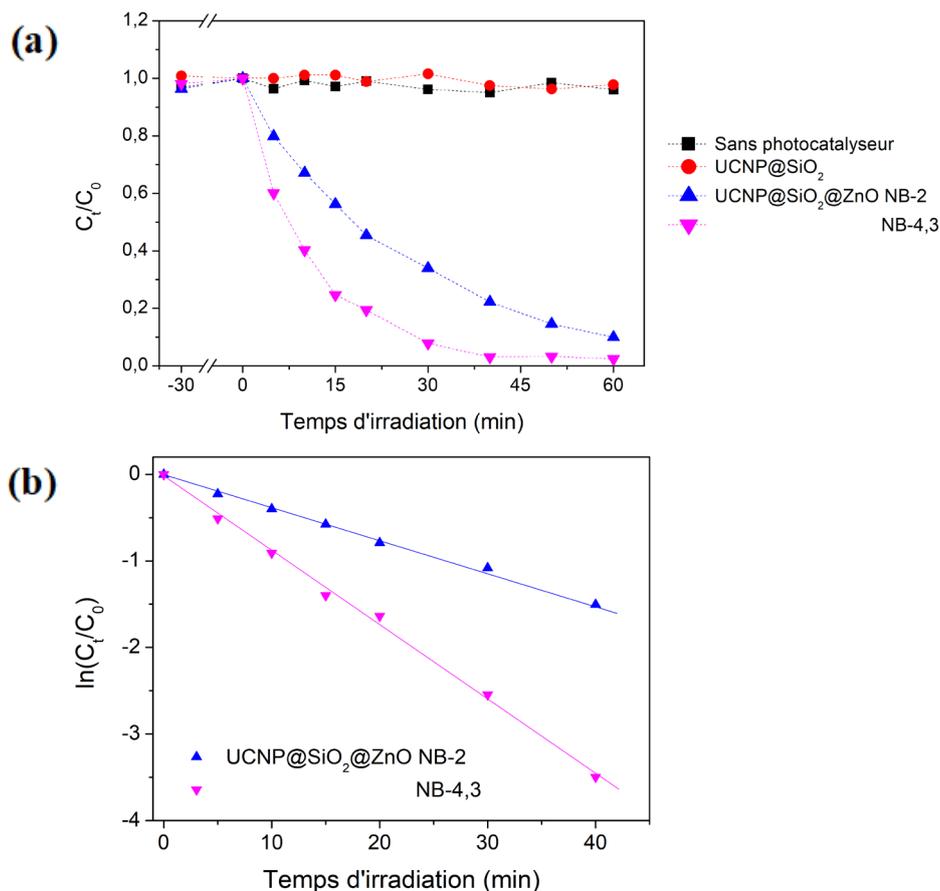


Figure 5.9. (a) Variation de la concentration en Rhodamine B dans l'eau en fonction du temps, en présence de UCNP@SiO₂ ou de UCNP@SiO₂@ZnO NBs et (b) cinétique de décoloration de la solution de Rhodamine B, initialement présente à une concentration de 50 ppm. Les photocatalyseurs sont introduits de manière à avoir une concentration en ZnO de 0,5 mg/mL et le pH du mélange est initialement fixé à 7,1. Tests photocatalytiques sous une excitation UV à 365 nm.

Tableau 5.8. Constante cinétique apparente k_{app} déterminée pour les différents UCNP@SiO₂@ZnO NBs et ZnO NBs.

Échantillon	ZnO NB-2	UCNP@SiO ₂ @ZnO NB-2	ZnO NB-4,3	UCNP@SiO ₂ @ZnO NB-4,3
k_{app} (min ⁻¹)	0,041 ± 0,004	0,045 ± 0,003	0,060 ± 0,002	0,074 ± 0,005

Les constantes cinétiques apparentes des UCNP@SiO₂@ZnO NBs sont similaires ou supérieures à celles des ZnO NBs correspondants alors que tous les tests ont été réalisés avec une concentration en UCNP@SiO₂@ZnO correspondant à une concentration en ZnO identique à celle utilisée pour les ZnO NBs seuls (0,5 mg/mL). Les ZnO NBs adsorbés sur UCNP@SiO₂ possèdent donc les mêmes propriétés photocatalytiques que les ZnO NBs seuls, ce qui montre que les propriétés des ZnO NBs sont conservées après formation des hétéroagrégats.

Des tests photocatalytiques sous irradiation proche IR ont ensuite été conduits. La Figure 5.10 regroupe les courbes moyennes des divers tests effectués en doublons sur une même série de synthèse. À noter que les barres d'erreur, n'ont, là encore, pas été représentées pour plus de lisibilité (écarts à la moyenne de 5 à 10%).

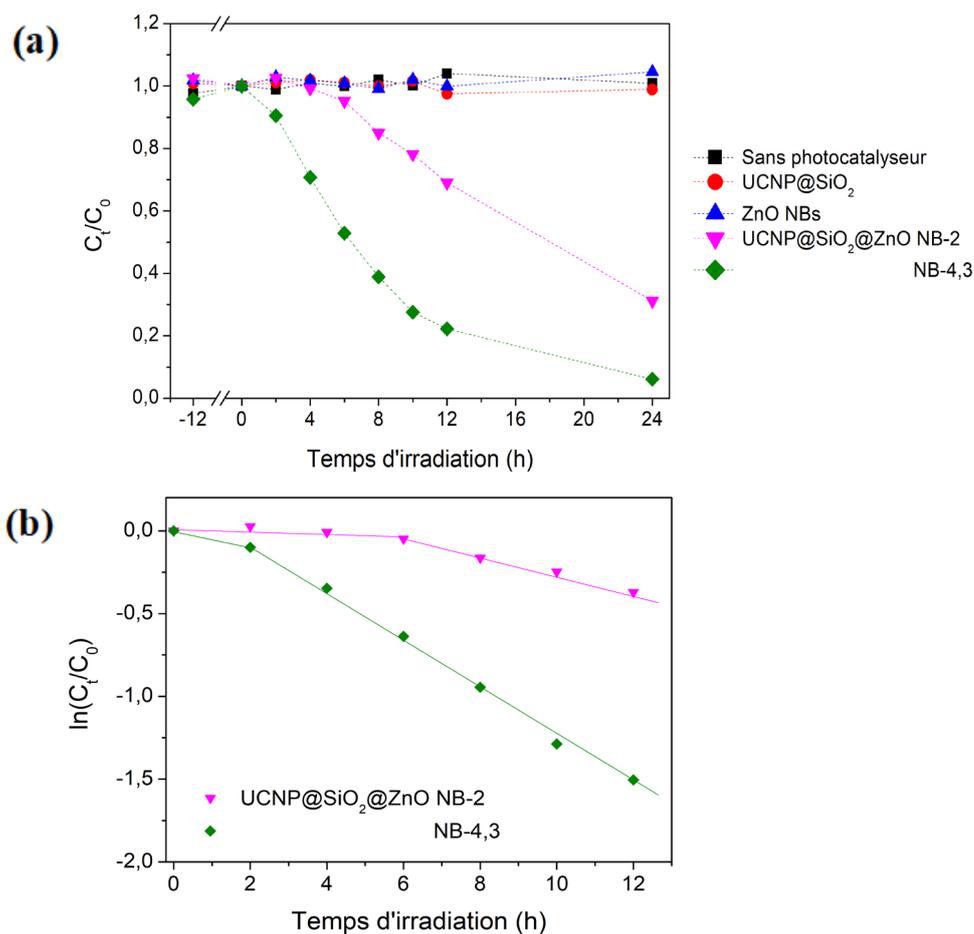


Figure 5.10. (a) Variation de la concentration en Rhodamine B dans l'eau en fonction du temps, en présence de UCNP@SiO₂ ou de UCNP@SiO₂@ZnO NBs et (b) cinétique de décoloration de la solution de Rhodamine B, initialement présente à une concentration de 10 ppm. Les photocatalyseurs sont introduits de manière à avoir une concentration en UCNPs de 0,5 mg/mL et le pH du mélange est initialement fixé à 7,1. Tests photocatalytiques sous une excitation laser 976 nm ayant une densité de puissance de 1900 W/cm² et un diamètre de 400 µm.

Les absorbances maximales des prélèvements effectués à différents temps, de la solution de Rhodamine B seule irradiée par le laser 976 nm, sont similaires. Cela signifie que la Rhodamine B n'est pas dégradée par une irradiation sous laser 976 nm. À noter que sous cette irradiation, la solution aqueuse chauffée légèrement pour atteindre une température de 32°C (pour une température ambiante de 15°C). Comme attendu, la Rhodamine B n'est donc pas, à cette température, dégradée par effet thermique. Ensuite, les solutions de Rhodamine B en présence des UCNP@SiO₂ ou des ZnO NBs ne présentent pas de décoloration sous irradiation

à 976 nm. Comme attendu, ces deux matériaux n'ont donc pas d'activité photocatalytique sous irradiation proche IR.

Dans le cas des hétéroagrégats UCNP@SiO₂@ZnO NBs, l'activité photocatalytique désirée sous excitation laser 976 nm est bien observée. Les hétéroagrégats développés sont donc bien actifs sous irradiation proche IR. À l'image des observations antérieures, les hétéroagrégats composés de ZnO NBs à plus haut rapport d'aspect ont une meilleure activité photocatalytique. En effet, la décoloration des solutions de Rhodamine B est supérieure en présence de UCNP@SiO₂@ZnO NB-4,3 que de UCNP@SiO₂@ZnO NB-2. Les constantes cinétiques apparentes de dégradation au sein du Tableau 5.9 illustrent cette observation.

Tableau 5.9. Constante cinétique apparente k_{app} déterminée pour les différents UCNP@SiO₂@ZnO NBs et ZnO NBs.

Échantillon	UCNP@SiO ₂ @ZnO NB-2	UCNP@SiO ₂ @ZnO NB-4,3
k_{app} (h ⁻¹)	0,046 ± 0,005	0,134 ± 0,015

Les activités photocatalytiques des UCNP@SiO₂@ZnO NBs sous irradiation proche IR ne sont pas comparées à celles sous irradiation UV, en raison de conditions expérimentales différentes (concentration en Rhodamine B, présence ou non d'un flux d'oxygène, etc.). En revanche, il est intéressant de noter que la décoloration complète de la solution de Rhodamine B a lieu dans une échelle de temps en minutes sous illumination UV alors qu'elle nécessite plusieurs heures sous irradiation proche IR.

L'une des principales explications est le volume de solution irradié par la source d'excitation : total sous illumination UV et partiel (estimé à 4% au maximum sur la base que le diamètre du laser est constant durant la traversée de la cuvette et que la densité de puissance ne varie que peu tout au long du trajet optique ; en pratique le pourcentage est inférieur car les photons incidents sont de plus en plus absorbés à mesure que le rayonnement pénètre dans la cuvette) sous irradiation laser 976 nm. Aussi, le rendement d'upconversion des UCNPs est limité (probablement inférieur à 1 % au total, et encore plus faible pour ce qui est de l'émission dans l'UV), et l'irradiance en UV depuis la lampe utilisée est très supérieure à celle des UCNPs. Des caractérisations complémentaires (e.g. irradiance en UV de la lampe comparable à celle des UCNPs, variation du diamètre du laser 976 nm) permettraient d'éclaircir ce point.

5.1.5. Bilan intermédiaire

Une hétérocoagulation homogène des ZnO NBs sur UCNP@SiO₂ a été réalisée, à partir des conditions optimisées sur SiO₂ NPs dans le chapitre précédent. La formation des hétéroagrégats UCNP@SiO₂@ZnO NBs est vérifiée dans un premier temps par microscopies électroniques. Les images permettent de clairement établir que l'adsorption des ZnO NBs à la surface des UCNP@SiO₂ a bien lieu. À l'image de ce qui a été observé sur SiO₂ NPs, le pourcentage massique en ZnO au sein des UCNP@SiO₂@ZnO NBs est limité (~35% par MET-EDX), en raison du mode d'adsorption des ZnO NBs.

Ensuite, les propriétés morphologiques et optiques des ZnO NBs adsorbés sur UCNP@SiO₂ sont conservées : la cristallinité (DRX), le gap d'énergie (spectroscopie UV-visible) et les propriétés électroniques (TRMC) ne changent pas après adsorption. Pour toutes ces raisons, les propriétés photocatalytiques des UCNP@SiO₂@ZnO NBs sous irradiation UV sont similaires à celles des ZnO NBs dans les mêmes conditions.

La synergie des propriétés luminescentes des UCNPs avec les propriétés de la coquille de ZnO est bien mise en évidence. Les mesures de photoluminescence montrent que les photons UV générés par les UCNPs sont réabsorbés et transférés par transfert d'énergie à la couche de ZnO. Cependant, cette couche n'enregistre qu'une partie des photons UV émis par les UCNPs (à hauteur de 30-40%). Il est supposé qu'une optimisation du pourcentage massique en ZnO au sein des UCNP@SiO₂@ZnO conduira à la réalisation d'une coquille de ZnO tirant profit de l'intégralité des photons UV produits par les UCNPs.

Les hétéroagrégats UCNP@SiO₂@ZnO NBs développés présentent une activité photocatalytique sous illumination proche IR. Son étude est préliminaire et reste à compléter par des caractérisations complémentaires.

Partie 2

Photocatalyseurs composites obtenus par voie hydrothermale assistée par micro-ondes

La transposition aux UCNP@SiO₂ de l'enrobage de ZnO, à travers la voie hydrothermale assistée par micro-ondes établie pour les SiO₂ NPs, est mise en œuvre dans cette partie. Elle a pour principal objectif de lever la limite du pourcentage massique en ZnO, observée dans la partie précédente dans les UCNP@SiO₂@ZnO obtenus par hétérocoagulation.

5.2.1. Morphologie des UCNP@SiO₂@ZnO préparés

L'hétérocoagulation de ZnO NPs sur UCNP@SiO₂-4 (UCNP recouvertes d'une couche de silice de 4 nm d'épaisseur) a tout d'abord été conduite selon le protocole décrit dans la sous-partie 2.2.4.b page 122. Les UCNP@SiO₂@ZnO NPs qui en résultent ont alors été enrobés d'une couche de ZnO modulable selon les conditions optimisées sur SiO₂ NPs dans le Chapitre 4 (les ZnO NPs déposés à la surface de la silice servant de germes pour la croissance de la coquille de ZnO). Les échantillons seront notés UCNP@SiO₂@ZnO X, avec X la principale condition de synthèse modifiée.

Trois échantillons ont été préparés : UCNP@SiO₂@ZnO HT-6 (où la concentration en précurseurs est de 6 mM, le pH initial de la solution de croissance est de 6,8 et l'agent organique utilisé est le PVP), UCNP@SiO₂@ZnO NaCit-0,2 (le citrate de sodium remplace le PVP) et UCNP@SiO₂@ZnO pH-8,3 (pH initial de la solution de croissance de 8,3 plutôt que 6,8 ; agent organique : PVP).

Les clichés MET et MEB de UCNP@SiO₂-4 ainsi que des échantillons de UCNP@SiO₂@ZnO X sont reportés sur la Figure 5.11. Les UCNP@SiO₂ ont une surface régulière. Ensuite, les différentes morphologies obtenues dans la préparation par voie

hydrothermale assistée par micro-ondes de $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ se retrouvent pour les $\text{UCNP}@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$. En effet, $\text{UCNP}@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ HT-6 présente une coquille composée de bâtonnets tandis que $\text{UCNP}@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NaCit-0,2 et $\text{UCNP}@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ pH-8,3 possèdent une coquille composée de particules ayant une forme moins bien définie.

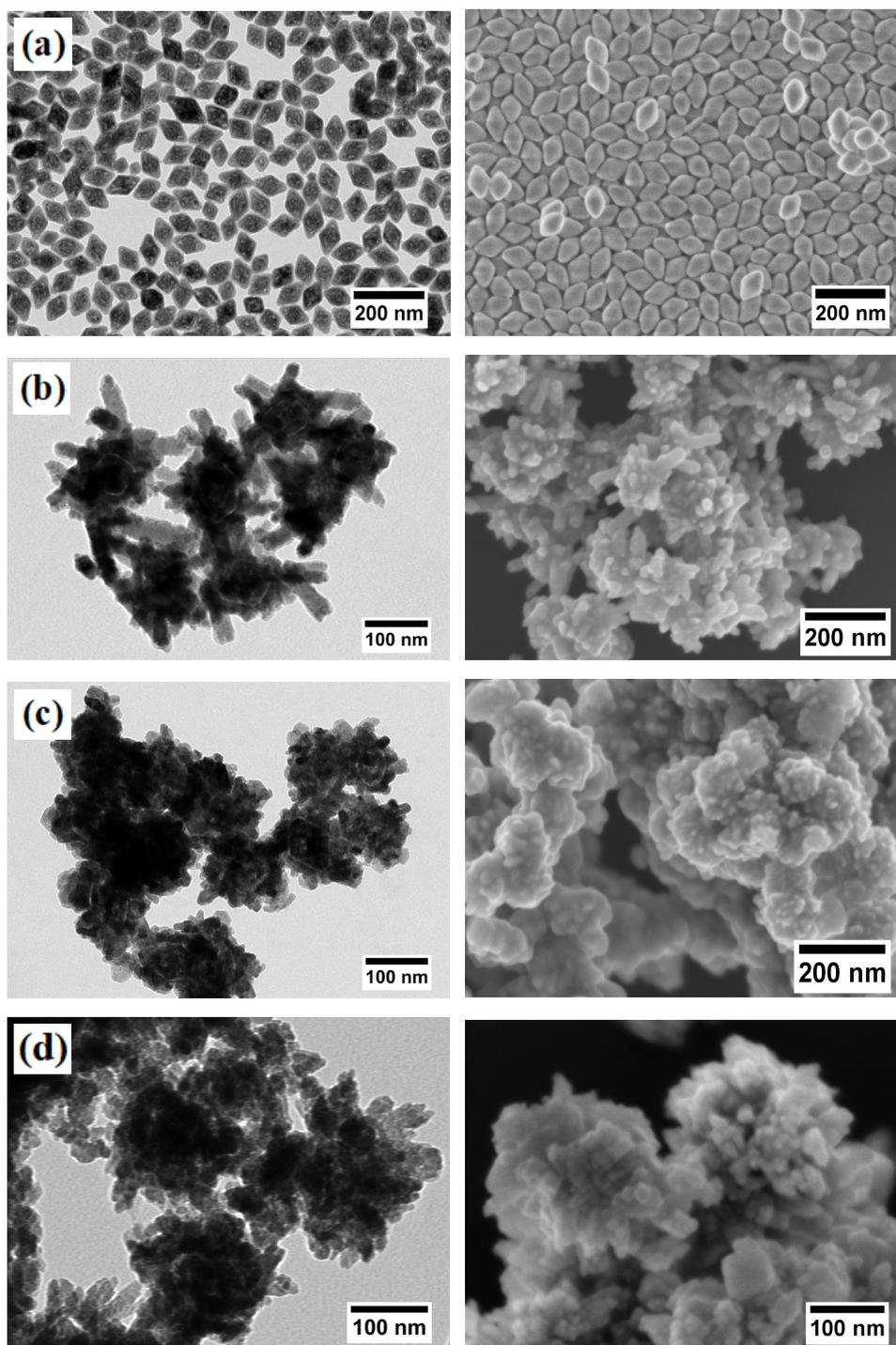


Figure 5.11. Images MET et MEB de (a) $\text{UCNP}@\text{SiO}_2$, (b) $\text{UCNP}@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ HT-6, (c) $\text{UCNP}@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NaCit-0,2 et (d) $\text{UCNP}@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ pH-8,3.

À noter que contrairement au cas des SiO₂@ZnO pH-8,3, la formation de yolk-shell n'est pas remarquée pour l'échantillon UCNP@SiO₂@ZnO pH-8,3. Il a été vu que la formation de yolk-shell pour SiO₂@ZnO pH-8,3 fait suite à une dissolution du cœur de silice, clairement mis en évidence par le changement important du diamètre du cœur de silice. La coquille de silice étant très fine (épaisseur de 4 nm) dans UCNP@SiO₂-4, il est alors difficile d'affirmer la formation de yolk-shell pour UCNP@SiO₂@ZnO pH-8,3. La dissolution de cette fine coquille de silice reste cependant probable pour le composite préparé dans ces conditions.

Les teneurs massiques en ZnO ont été déterminées par EDX au sein des différents composites obtenus par voie hydrothermale assistée par micro-ondes (Tableau 5.10). Elles sont similaires et autour de 66%, comme attendu (valeur théorique –correspondant à une consommation totale du précurseur de Zn– de 60%). Cependant, pour UCNP@SiO₂@ZnO pH-8,3, le pourcentage massique en ZnO varie plus fortement ($\pm 12\%$) contrairement aux deux autres échantillons ($\pm 6\%$). Cela indique que UCNP@SiO₂@ZnO pH-8,3 est plus polydisperse, ce qui peut être expliqué par son mécanisme de formation (précipitation complète et incontrôlée de Zn(OH)₂ lors de l'étape initiale d'ajustement du pH, avant le traitement micro-ondes conduisant à la formation du ZnO).

Il est également noté, même si ce résultat reste à confirmer par d'autres analyses chimiques (par exemple par fluorescence X), que le rapport massique SiO₂/UCNP semble être conservé pour UCNP@SiO₂@ZnO HT-6 et UCNP@SiO₂@ZnO NaCit-0,2 (par rapport à UCNP@SiO₂@ZnO NPs) alors qu'il diminue nettement pour UCNP@SiO₂@ZnO pH-8,3. Ce résultat va dans le sens d'une dissolution de la coquille de silice dans des conditions de pH basique.

Tableau 5.10. Pourcentage massique (%m) en ZnO par MET-EDX au sein des différents composites obtenus par voie hydrothermale assistée par micro-ondes.

Échantillon	UCNP@SiO ₂ @ZnO NPs	UCNP@SiO ₂ @ZnO HT-6	UCNP@SiO ₂ @ZnO NaCit-0,2	UCNP@SiO ₂ @ZnO pH-8,3
%m de UCNP (%)	61 \pm 6	26 \pm 4	26 \pm 3	30 \pm 5
%m de SiO ₂ (%)	18 \pm 2	8 \pm 2	7 \pm 2	5 \pm 2
%m de ZnO (%)	21 \pm 4	66 \pm 7	67 \pm 6	65 \pm 12

Par comparaison avec les hétéroagrégats $\text{UCNP@SiO}_2\text{@ZnO}$ NBs dont le pourcentage massique en ZnO est limité à 35%, celui au sein des $\text{UCNP@SiO}_2\text{@ZnO}$ obtenus par voie hydrothermale assistée par micro-ondes est donc supérieur, grâce à la croissance in-situ de la coquille de ZnO par addition des précurseurs de cet oxyde. Les résultats obtenus sur les particules de silice ont, par ailleurs, établi qu'il est possible d'augmenter la teneur en ZnO au-delà de 66% par la méthode hydrothermale, simplement en augmentant la concentration en précurseur de ZnO dans la solution de croissance. Cette approche n'a cependant pas pu, faute de temps, être explorée pour la préparation des composites $\text{UCNP@SiO}_2\text{@ZnO}$.

Des mesures de DLS et de potentiel zêta ont également été menées afin de vérifier la stabilité colloïdale des $\text{UCNP@SiO}_2\text{@ZnO}$ préparés. $\text{UCNP@SiO}_2\text{@ZnO}$ HT-6 et $\text{UCNP@SiO}_2\text{@ZnO}$ NaCit-0,2 présentent un diamètre hydrodynamique de 300 nm (Figure 5.12), soit une valeur deux fois supérieure au diamètre mesuré par MET (~ 140 nm). Par ailleurs, le diamètre hydrodynamique de $\text{UCNP@SiO}_2\text{@ZnO}$ pH-8,3 est de 700 nm alors que celui mesuré par MET est de ~ 160 nm. Cela indique que les composites sont légèrement ($\text{UCNP@SiO}_2\text{@ZnO}$ HT-6 et $\text{UCNP@SiO}_2\text{@ZnO}$ NaCit-0,2) ou fortement ($\text{UCNP@SiO}_2\text{@ZnO}$ pH-8,3) agglomérés après redispersion dans l'eau.

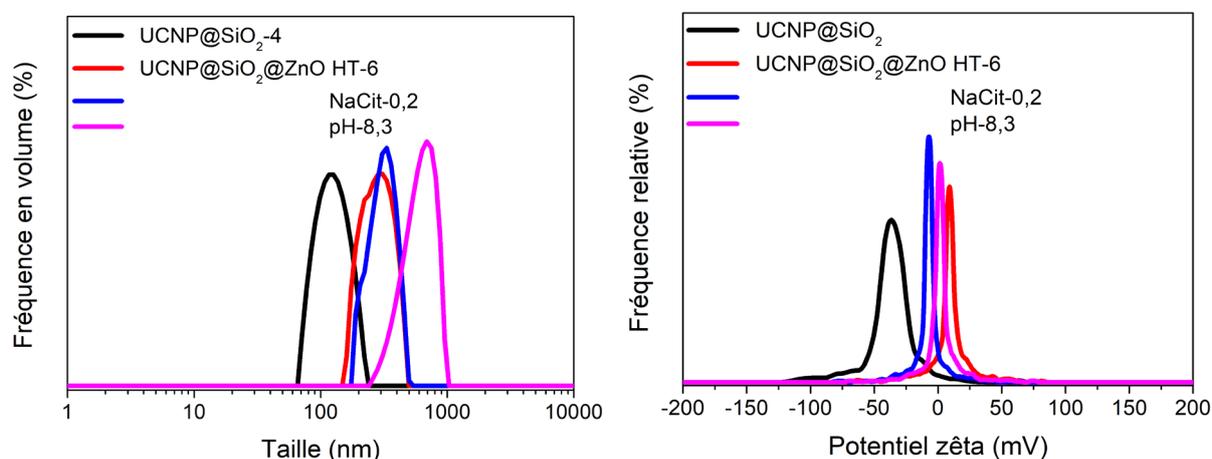


Figure 5.12. (a) Mesures DLS des différents composites obtenus par voie hydrothermale assistée par micro-ondes et mesure de potentiel zêta des mêmes échantillons, dispersés dans l'eau à pH 7,1 à une concentration de 0,1 mg/mL.

Les valeurs de potentiel zêta de $\text{UCNP@SiO}_2\text{@ZnO}$ HT-6 ($\zeta = +9$ mV), de $\text{UCNP@SiO}_2\text{@ZnO}$ NaCit-0,2 ($\zeta = -8$ mV) et de $\text{UCNP@SiO}_2\text{@ZnO}$ pH-8,3 ($\zeta = +1$ mV), nettement insuffisantes pour assurer une stabilité colloïdale par répulsion électrostatique, appuient cette conclusion.

Les diffractogrammes de UCNP@SiO₂, UCNP@SiO₂@ZnO NPs (échantillon obtenu par hétérocoagulation entre UCNP@SiO₂ et des ZnO NPs) ainsi que des différents composites UCNP@SiO₂@ZnO obtenus par voie hydrothermale assistée par micro-ondes sont présentés sur la Figure 5.13. Les diffractogrammes des composites UCNP@SiO₂@ZnO confirment la présence de la phase cristalline wurtzite du ZnO, en plus de celle des UCNPs.

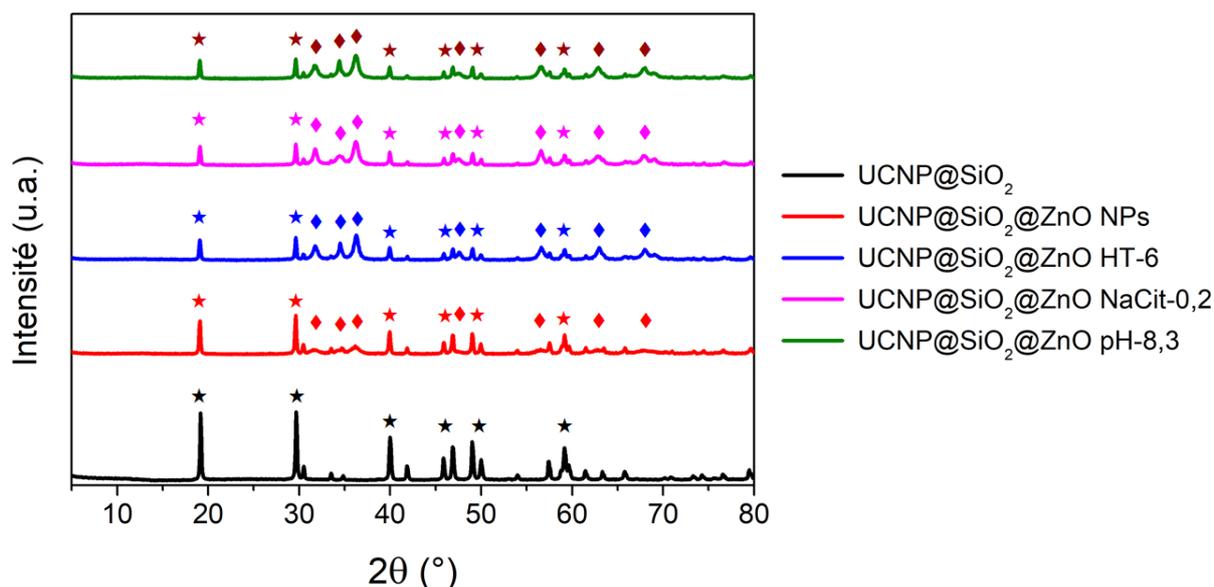


Figure 5.13. Diffractogrammes de UCNP@SiO₂, UCNP@SiO₂@ZnO NPs ainsi que de différents composites UCNP@SiO₂@ZnO réalisés par voie hydrothermale assistée par micro-ondes. Quelques pics caractéristiques indexés du ZnO (◆) selon le fichier ICDD 36-1451 et de UCNP@SiO₂ (plus précisément de LiYF₄ car silice amorphe) (★) selon le fichier ICDD 17-0874.

Les tailles de cristallites de ZnO au sein des divers UCNP@SiO₂@ZnO ont été calculées à partir de l'équation de Scherrer. Le Tableau 5.11 regroupe les valeurs déterminées pour les cristallites de ZnO.

Tableau 5.11. Tailles de cristallites de ZnO au sein de UCNP@SiO₂@ZnO NPs et des différents échantillons de UCNP@SiO₂@ZnO obtenus par voie hydrothermale assistée par micro-ondes. Écart-types déterminés sur deux séries d'échantillons.

Orientation	(100)	(002)	(101)
UCNP@SiO ₂ @ZnO NPs	4 ± 1	4 ± 1	4 ± 1
UCNP@SiO ₂ @ZnO HT-6	15 ± 1	24 ± 2	14 ± 1
UCNP@SiO ₂ @ZnO NaCit-0,2	17 ± 1	9 ± 1	13 ± 2
UCNP@SiO ₂ @ZnO pH-8,3	12 ± 1	25 ± 4	13 ± 1

Les tailles de cristallites au sein de UCNP@SiO₂@ZnO HT-6 et UCNP@SiO₂@ZnO pH-8,3 sont similaires et leur croissance est orientée selon l'axe-c. En revanche, comme attendu, la croissance des cristallites est restreinte selon l'axe-c dans UCNP@SiO₂@ZnO NaCit-0,2 (c'est-à-dire pour les composites obtenus en remplaçant le PVP par du citrate de sodium).

5.2.2. Propriétés optiques des composites obtenus

La Figure 5.14 regroupe les spectres UV-visible des UCNP@SiO₂@ZnO préparés par voie hydrothermale assistée par micro-ondes. Il est remarqué que la ligne de base des spectres représentant UCNP@SiO₂@ZnO HT-6, UCNP@SiO₂@ZnO NaCit-0,2 et UCNP@SiO₂@ZnO pH-8,3 est relativement élevée en comparaison de l'échantillon UCNP@SiO₂@ZnO NPs. Cela est logique en raison de la dimension des composites après traitement micro-ondes (~120-140 nm) et de leur stabilité colloïdale modérée.

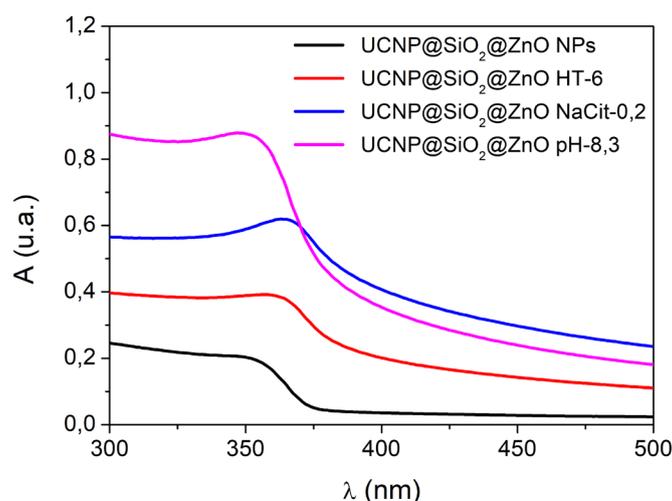


Figure 5.14. Spectres UV-visible de UCNP@SiO₂@ZnO NPs ainsi que des différents UCNP@SiO₂@ZnO obtenus par voie hydrothermale assistée par micro-ondes, dispersés dans l'éthanol à une concentration de 0,1 mg/mL.

Il a été vu précédemment (Tableau 5.10 page 309) que le pourcentage massique en ZnO dans les divers UCNP@SiO₂@ZnO préparés par voie hydrothermale assistée par micro-ondes est autour de 66%. Cependant, les absorbances des différents UCNP@SiO₂@ZnO sont très variables. Ces différences en absorbance ne pouvant pas être attribuées à des concentrations en ZnO différentes, elles traduisent donc des propriétés optiques différentes, et le composite UCNP@SiO₂@ZnO pH-8,3 pourrait présenter des propriétés optiques meilleures que les deux autres.

La longueur d'onde d'absorption maximale des trois échantillons ainsi que leur gap d'énergie sont reportées dans le Tableau 5.12. Le gap d'énergie de UCNP@SiO₂@ZnO pH-8,3 est supérieur à ceux de UCNP@SiO₂@ZnO NaCit-0,2 et UCNP@SiO₂@ZnO HT-6. Cela pourrait s'expliquer par les différences de morphologie, puisque, pour ces trois échantillons, les cristallites de ZnO ont, non seulement des dimensions différentes mais aussi des orientations préférentielles de croissance différentes. La valeur du λ_{\max} pour cet échantillon est un peu en dessous d'une des deux bandes d'émission dans l'UV des UCNP (347 et 362 nm). Cependant compte tenu de la largeur de la bande d'absorption du ZnO et de sa proximité avec les bandes d'émission dans l'UV des UCNPs, cela ne devrait pas poser de problème pour une absorption du rayonnement UV émis par les particules d'upconversion.

Tableau 5.12. Longueurs d'onde d'absorption maximale λ_{\max} et gap d'énergie E_g des UCNP@SiO₂@ZnO après traitement micro-ondes. Écart-types déterminées sur deux séries de synthèses.

	λ_{\max} (nm)	E_g (eV)
UCNP@SiO₂@ZnO HT-6	358 ± 2	3,19 ± 0,03
UCNP@SiO₂@ZnO NaCit-0,2	362 ± 4	3,13 ± 0,02
UCNP@SiO₂@ZnO pH-8,3	349 ± 2	3,24 ± 0,02

Ensuite, la luminescence d'upconversion de UCNP@SiO₂@ZnO HT-6, UCNP@SiO₂@ZnO NaCit-0,2 et UCNP@SiO₂@ZnO pH-8,3 a été caractérisée. Les spectres de photoluminescence ont été acquis sous les mêmes conditions et chaque solution contient 0,5 mg/mL de UCNPs. Les courbes d'upconversion ont été normalisées sur la bande à 792 nm. Dans un premier temps, il est remarqué que l'émission dans l'UV (bandes à 347 et 362 nm) n'est plus observée en comparant les spectres normalisés des composites après enrobage de ZnO à celui de UCNP@SiO₂ (Figure 5.15).

L'accroissement du pourcentage massique en ZnO (à ~ 66%) au sein des UCNP@SiO₂@ZnO permet donc bien de tirer profit de tout l'UV généré par les cœurs d'upconversion (par comparaison avec les hétéroagrégats UCNP@SiO₂@ZnO NBs). Le pourcentage massique aurait pu être varié pour déterminer la teneur seuil en ZnO permettant d'obtenir ce résultat. Mais cela n'a pas été réalisé.

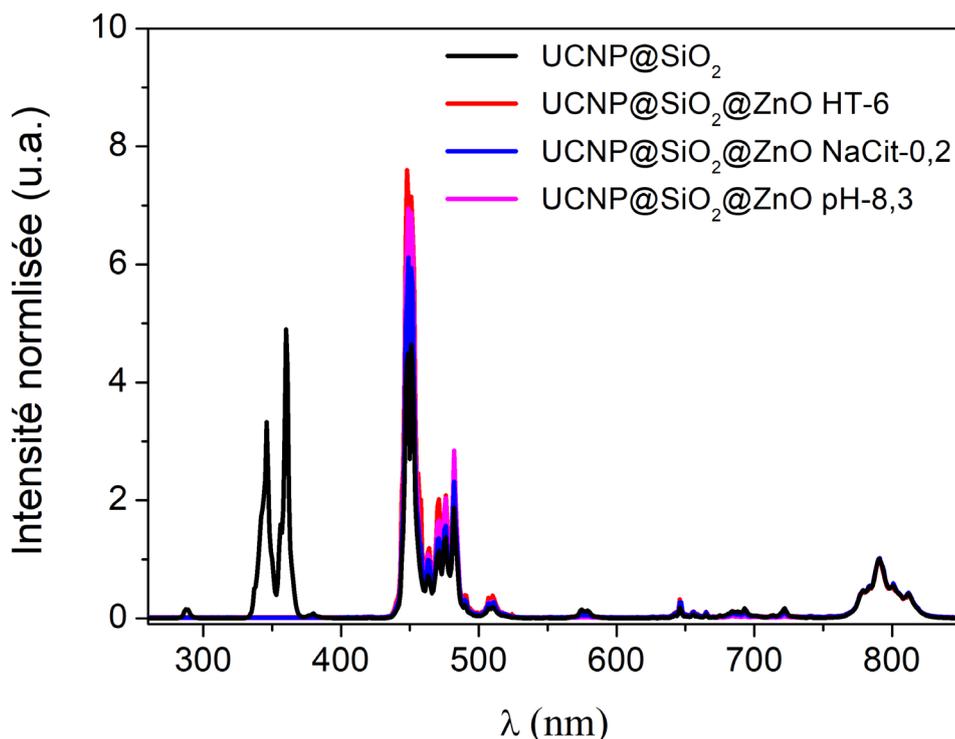


Figure 5.15. Spectres de photoluminescence de UCNP@SiO₂, UCNP@SiO₂@ZnO HT-6, UCNP@SiO₂@ZnO NaCit-0,2 et UCNP@SiO₂@ZnO pH-8,3 dans l'éthanol (0,5 mg/mL d'UCNPs), sous une excitation laser 976 nm (densité de puissance de 1900 W/cm² et faisceau ayant un diamètre de 400 μm), normalisés sur la bande à 792 nm.

Ensuite, les intensités relatives de la bande d'émission dans le bleu (440-480 nm) augmentent selon le composite par rapport à celle des UCNP@SiO₂. Ces différences pourraient être expliquées par la diffusion importante du rayonnement proche IR incident au sein des solutions par les UCNP@SiO₂@ZnO de dimensions micrométriques, diminuant de manière significative la densité de puissance du laser. Cela conduit alors à une upconversion moins efficace à l'origine de la variation des intensités relatives en lumières UV et visible par rapport à celle proche IR. Des caractérisations complémentaires (e.g. influence de la variation de la concentration en composites sur la luminescence observée) sont donc nécessaires afin de mieux comprendre l'origine de ces différences.

5.2.3. Propriétés électroniques

Pour évaluer la dynamique des porteurs de charge, les échantillons UCNP@SiO₂@ZnO HT-6, UCNP@SiO₂@ZnO NaCit-0,2 et UCNP@SiO₂@ZnO pH-8,3 ont été caractérisés par TRMC. Il a tout d'abord été vérifié que les UCNPs et UCNP@SiO₂, n'étant pas des semi-conducteurs, ne développent pas de porteurs de charge sous irradiation de lumière (signal plat quelle que soit la longueur d'onde d'excitation, Figure 5.6 page 298).

Comme dans le cas des hétéroagrégats UCNP@SiO₂@ZnO NBs, les composites UCNP@SiO₂@ZnO obtenus par voie hydrothermale assistée par micro-ondes ne présentent pas de formation de porteurs de charge sous irradiation proche IR à 792 nm et 976 nm (Figure 5.16).

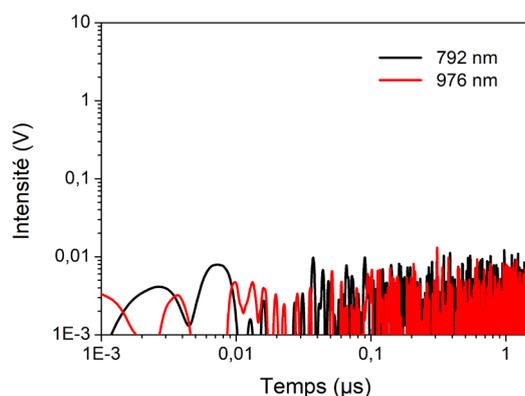


Figure 5.16. Exemples de mesures de TRMC de UCNP@SiO₂@ZnO sous irradiation à 792 nm et 976 nm.

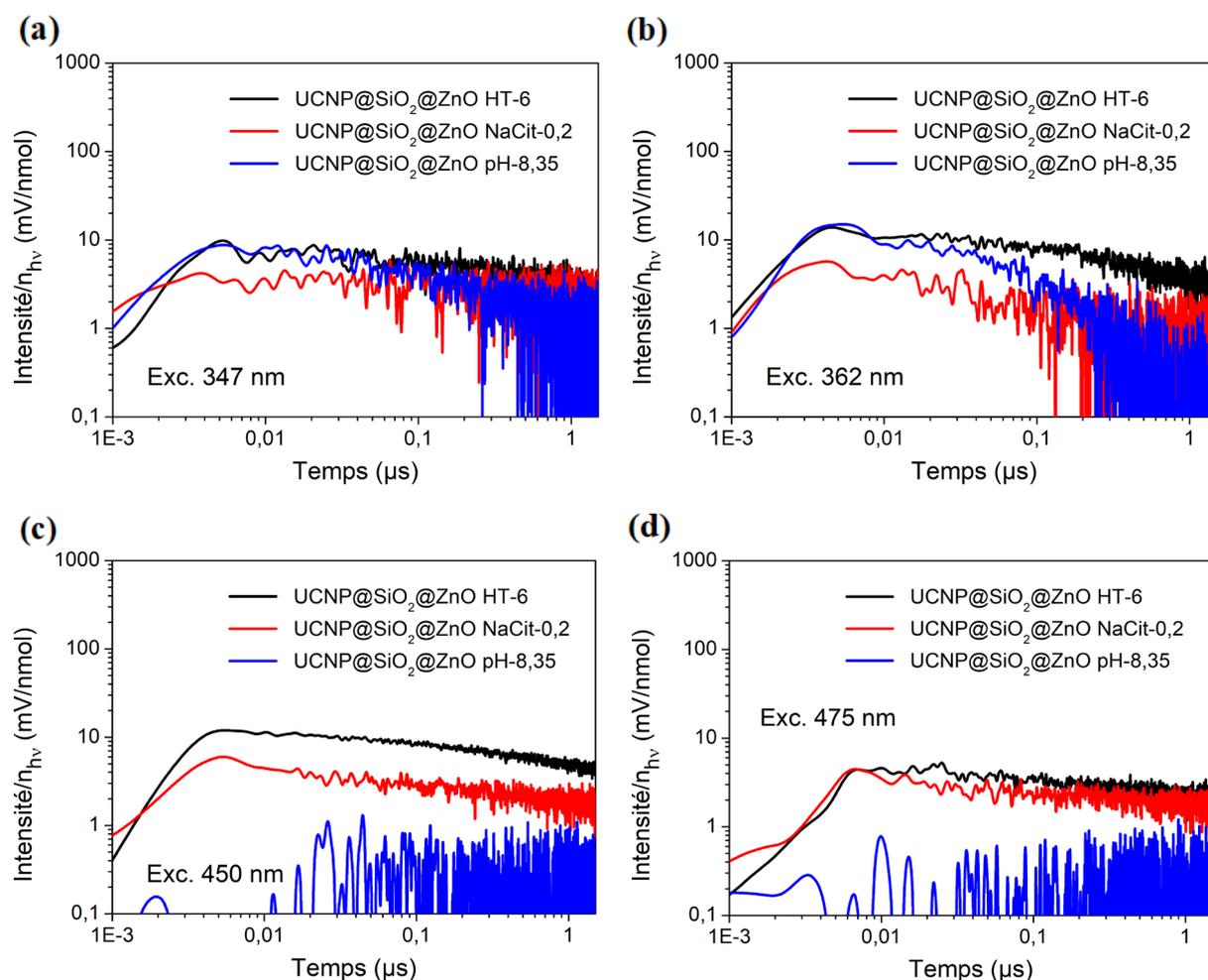


Figure 5.17. Mesures de TRMC des UCNP@SiO₂@ZnO NBs, sous une excitation à : (a) 347 nm, (b) 362 nm, (c) 450 nm et (d) 475 nm.

Ensuite, dans le but de vérifier l'influence du cœur UCNPs sur la séparation de charge dans les UCNP@SiO₂@ZnO préparés, ces derniers ont été excités sous irradiation à 347 nm, 362 nm, 450 nm et 475 nm, les principales longueurs d'onde d'émission des UCNPs. Les chronogrammes obtenus sont présentés dans la Figure 5.17. Une analyse qualitative de cette figure, ainsi que les valeurs I_{\max}/n_{hv} reportées dans le Tableau 5.13, indiquent que, sous irradiation UV, la formation de porteurs de charge a lieu pour les trois échantillons et qu'elle varie selon l'ordre suivant : UCNP@SiO₂@ZnO pH-8,3 \approx UCNP@SiO₂@ZnO HT-6 > UCNP@SiO₂@ZnO NaCit-0,2, ce qui est cohérent avec ce qui a été observé, au Chapitre 4, pour la série des composites SiO₂@ZnO.

Tableau 5.13. Valeurs de I_{\max}/n_{hv} extraites des chronogrammes de TRMC concernant les différents UCNP@SiO₂@ZnO synthétisés par voie hydrothermale assistée par micro-ondes.

λ (nm)	I_{\max}/n_{hv} (mV/nmol)		
	UCNP@SiO ₂ @ZnO HT-6	UCNP@SiO ₂ @ZnO NaCit-0,2	UCNP@SiO ₂ @ZnO pH-8,3
347	10 ± 2	4 ± 1	9 ± 1
362	14 ± 1	6 ± 1	15 ± 1
450	12 ± 2	6 ± 1	/
475	5 ± 1	4 ± 2	/

En revanche, sous excitation visible, UCNP@SiO₂@ZnO pH-8,3 ne présente pas de séparation de charge contrairement aux deux autres échantillons. Ce résultat est inattendu puisque l'échantillon SiO₂@ZnO pH-8,3 présente, lui, une séparation des porteurs de charges. En outre, pour la série d'échantillons exempts de dopant –série LiYF₄@SiO₂@ZnO, dont les caractérisations n'ont pas été détaillées dans ce mémoire–, une séparation de charge sous irradiation visible a également été observée pour tous les échantillons. Ce résultat reste donc à confirmer ultérieurement.

Les vitesses de décroissance des signaux TRMC aux temps courts ont été reportées dans le Tableau 5.14. La tendance qui se dégage globalement pour ce qui est de la recombinaison aux temps courts des porteurs de charge est la suivante : UCNP@SiO₂@ZnO HT-6 < UCNP@SiO₂@ZnO pH-8,3 < UCNP@SiO₂@ZnO NaCit-0,2.

Les valeurs de k_D , qui représentent la cinétique de recombinaison des porteurs de charge aux temps longs (> 200 ns) sont reportées dans le Tableau 5.15. Les valeurs de k_D des trois

échantillons sous excitation à 347 et à 362 nm, augmentent selon l'ordre suivant : $\text{UCNP@SiO}_2\text{@ZnO NaCit-0,2} < \text{UCNP@SiO}_2\text{@ZnO HT-6} < \text{UCNP@SiO}_2\text{@ZnO pH-8,3}$. Les porteurs de charge sont piégés plus longtemps aux temps longs dans le cas de $\text{UCNP@SiO}_2\text{@ZnO NaCit-0,2}$, ce qui était déjà le cas pour les composites $\text{SiO}_2\text{@ZnO NaCit-0,2}$ étudiés au Chapitre 4. En revanche, les porteurs de charge sont très peu piégés au sein de $\text{UCNP@SiO}_2\text{@ZnO pH-8,3}$.

Tableau 5.14. Valeurs de $I_{40\text{ns}}/I_{\text{max}}$ extraites des chronogrammes de TRMC concernant les différents échantillons obtenus par traitement micro-ondes.

λ (nm)	$I_{40\text{ns}}/I_{\text{max}}$		
	$\text{UCNP@SiO}_2\text{@ZnO HT-6}$	$\text{UCNP@SiO}_2\text{@ZnO NaCit-0,2}$	$\text{UCNP@SiO}_2\text{@ZnO pH-8,3}$
347	$0,78 \pm 0,02$	$0,79 \pm 0,03$	$0,70 \pm 0,04$
362	$0,65 \pm 0,07$	$0,40 \pm 0,10$	$0,55 \pm 0,06$
450	$0,82 \pm 0,03$	$0,57 \pm 0,06$	/
475	$0,76 \pm 0,01$	$0,52 \pm 0,03$	/

Tableau 5.15. Valeurs de k_D extraites des chronogrammes de TRMC concernant les différents ZnO NBs.

λ (nm)	k_D		
	$\text{UCNP@SiO}_2\text{@ZnO HT-6}$	$\text{UCNP@SiO}_2\text{@ZnO NaCit-0,2}$	$\text{UCNP@SiO}_2\text{@ZnO pH-8,3}$
347	$0,34$ *	$0,14$ *	$0,44$ *
362	$0,39$ *	$0,32$ *	$0,99$ *
450	$0,26 \pm 0,01$	$0,19 \pm 0,01$	/
475	$0,18 \pm 0,01$	$0,24 \pm 0,01$	/

* Valeurs approximatives car le coefficient de détermination est inférieur à 0,6. Pour les autres valeurs, le coefficient est supérieur à 0,85.

Dans l'ensemble, les propriétés électroniques de $\text{UCNP@SiO}_2\text{@ZnO HT-6}$ sont meilleures que celles de $\text{UCNP@SiO}_2\text{@ZnO NaCit-0,2}$ et $\text{UCNP@SiO}_2\text{@ZnO pH-8,3}$. Cela peut d'une part refléter des propriétés électroniques effectivement moindres pour $\text{UCNP@SiO}_2\text{@ZnO NaCit-0,2}$ en raison d'une cristallinité plus faible. D'autre part, $\text{UCNP@SiO}_2\text{@ZnO pH-8,3}$ posséderait une plus grande surface spécifique que les deux autres échantillons car une surface spécifique supérieure engendre une valeur de k_D élevée.^{6,7} Ce point aurait pu être vérifié par des analyses de physisorption mais cela n'a pas été entrepris.

5.2.4. Propriétés photocatalytiques

La formation de porteurs de charge, notamment sous irradiation UV, ayant été confirmée pour les échantillons de $\text{UCNP@SiO}_2\text{@ZnO}$ préparés par voie hydrothermale assistée par micro-ondes, des mesures préliminaires d'activité catalytique ont été réalisées. Cette étude « préliminaire » a pour but de montrer que les composites formés sont actifs sous rayonnement proche IR.

Avant cela, il a tout d'abord été vérifié qu'ils le sont bien sous irradiation UV. La Figure 5.18 montre les tests photocatalytiques de décoloration de la Rhodamine B réalisés en présence de UCNP@SiO_2 ou des $\text{UCNP@SiO}_2\text{@ZnO}$ préparés par voie hydrothermale assistée par micro-ondes. Les courbes présentées sont la résultante d'une moyenne sur trois tests impliquant une même série de composites synthétisée. À noter que les barres d'erreur ne sont pas indiquées pour plus de lisibilité (écarts à la moyenne entre 10 et 15%).

Les deux tests de référence (réalisés sans catalyseur ou en présence de UCNP@SiO_2) confirment que la Rhodamine B n'est pas photolysée dans les conditions décrites. Par ailleurs, son adsorption sur les $\text{UCNP@SiO}_2\text{@ZnO}$ est négligeable. La décoloration constatée en présence des $\text{UCNP@SiO}_2\text{@ZnO}$ et sous excitation UV (365 nm) est donc seulement due à l'activité photocatalytique des composites possédant une coquille de ZnO. L'activité photocatalytique des $\text{UCNP@SiO}_2\text{@ZnO}$ préparés par traitement micro-ondes varie selon l'ordre suivant : $\text{UCNP@SiO}_2\text{@ZnO pH-8,3} > \text{UCNP@SiO}_2\text{@ZnO NaCit-0,2} > \text{UCNP@SiO}_2\text{@ZnO HT-6}$.

Les constantes cinétiques apparentes associées aux $\text{UCNP@SiO}_2\text{@ZnO}$ (Tableau 5.16) confirment ces observations. Elles ont été déterminées en excluant un temps d'induction observé pendant les dix premières minutes. Le fait que la décoloration des solutions de Rhodamine B n'ait pas lieu dès lors que l'irradiation est activée, pourrait être lié à la présence de surfactants non éliminés.

Ces résultats ne sont pas en accord avec les propriétés électroniques précédemment déterminées par TRMC, où $\text{UCNP@SiO}_2\text{@ZnO HT-6}$ possèdent les meilleures caractéristiques alors que son activité photocatalytique est la plus mauvaise. Nous retrouvons néanmoins la même tendance qu'avec les composites $\text{SiO}_2\text{@ZnO}$ correspondant.

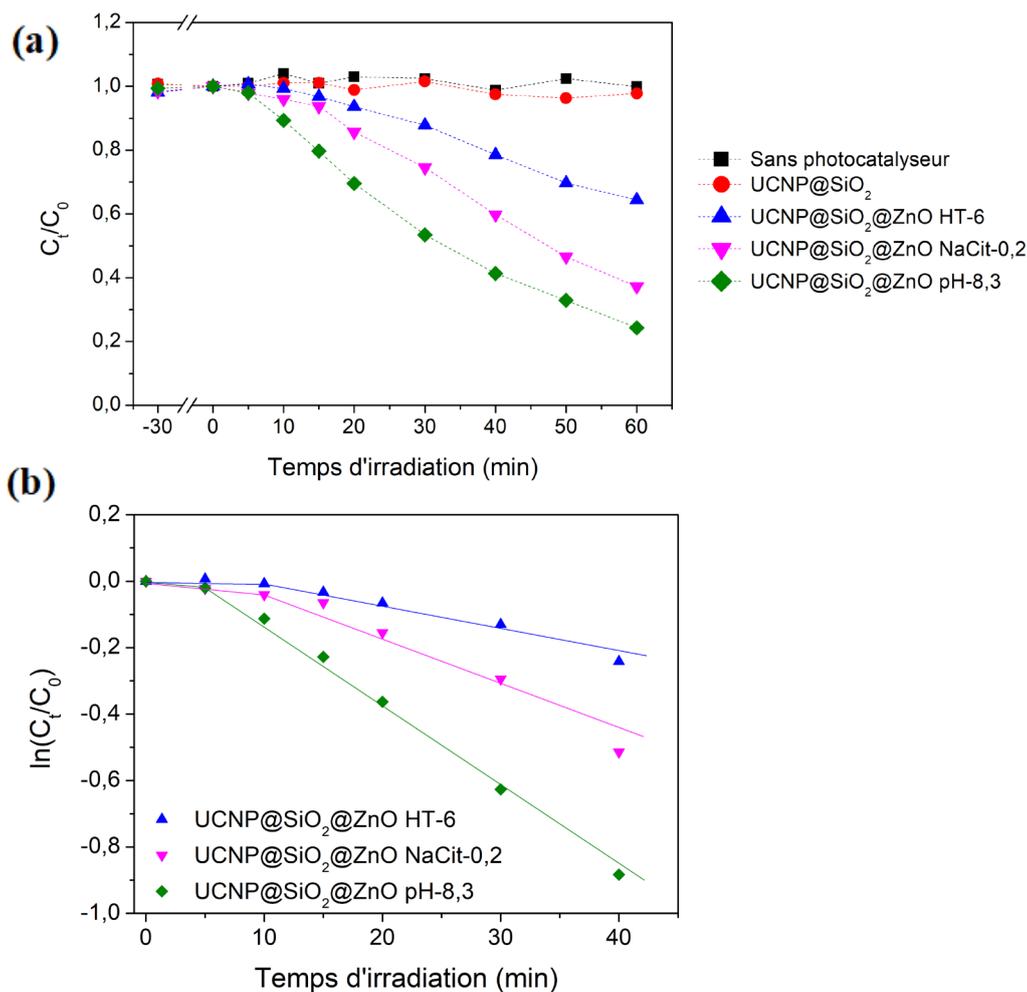


Figure 5.18. (a) Variation de la concentration en Rhodamine B dans l'eau en fonction du temps, en présence de UCNP@SiO₂ ou de UCNP@SiO₂@ZnO obtenus après traitement micro-ondes et (b) cinétique de décoloration de la solution de Rhodamine B, initialement présente à une concentration de 20 ppm. Les photocatalyseurs sont introduits de manière à avoir une concentration en ZnO de 0,5 mg/mL et le pH du mélange est initialement fixé à 7,1. Tests photocatalytiques sous une excitation UV à 365 nm.

Tableau 5.16. Constantes cinétiques apparentes k_{app} déterminées pour les différents UCNP@SiO₂@ZnO préparés par voie hydrothermale (les valeurs des constantes cinétiques des échantillons SiO₂@ZnO correspondants ont également été reportées pour comparaison).

Échantillon	SiO ₂ @ZnO HT-8	UCNP@SiO ₂ @ZnO HT-6	SiO ₂ @ZnO NaCit-0,2	UCNP@SiO ₂ @ZnO NaCit-0,2	SiO ₂ @ZnO pH-8,3	UCNP@SiO ₂ @ZnO pH-8,3
	k_{app} (min ⁻¹)	0,010 ± 0,003	0,009 ± 0,003	0,035 ± 0,002	0,019 ± 0,002	0,081 ± 0,003

Cela confirme, comme conclu dans le Chapitre 4, que d'autres paramètres influent ici sur les propriétés des composites (par exemple la surface spécifique de l'échantillon ou la présence d'adsorbats à la surface). À noter, cependant, que les activités catalytiques des composites

UCNP@SiO₂@ZnO de cette série sont toujours plus faibles (et dans certains cas, nettement plus faibles) que celles des SiO₂@ZnO correspondants. Il semblerait donc que la présence du cœur d'upconversion nuise à l'activité photocatalytique (c'est particulièrement le cas pour UCNP@SiO₂@ZnO pH-8,3), ce qui indiquerait que le cœur d'upconversion subit une dissolution partielle pendant la synthèse hydrothermale.

Un test photocatalytique sous rayonnement proche IR en présence de UCNP@SiO₂@ZnO pH-8,3 (le plus actif sous rayonnement UV) a été réalisé (Figure 5.19).

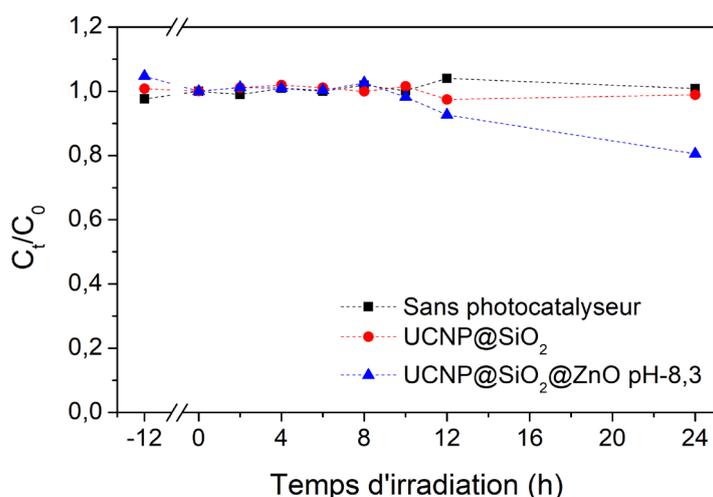


Figure 5.19. Variation de la concentration en Rhodamine B initialement présente à une concentration de 10 ppm dans l'eau en fonction du temps, en présence de UCNP@SiO₂ ou de UCNP@SiO₂@ZnO pH-8,3. Les photocatalyseurs sont introduits de manière à avoir une concentration en UCNP de 0,5 mg/mL et le pH du mélange est initialement fixé à 7,1. Tests photocatalytiques sous une excitation laser 976 nm ayant une densité de puissance de 1900 W/cm² et un diamètre de 400 μm.

La solution de Rhodamine B en présence des UCNP@SiO₂ ne présente pas de décoloration sous irradiation à 976 nm. Comme attendu, UCNP@SiO₂ n'a donc pas d'activité photocatalytique sous irradiation proche IR. Ensuite, il est remarqué que l'activité sous rayonnement proche IR de UCNP@SiO₂@ZnO pH-8,3 est très faible. Mais il est difficile d'établir l'origine de cette très faible activité.

Une première hypothèse serait qu'elle soit liée à la plus faible activité photocatalytique du ZnO préparé par voie hydrothermale, comme en témoigne les plus faibles valeurs de k_{app} (voir Tableau 4.20 page 239 et Tableau 5.16). Cependant, la concentration en ZnO étant 4 fois plus élevée pour les expériences de photocatalyse sous rayonnement proche IR dans le cas du photocatalyseur UCNP@SiO₂@ZnO pH-8,3 que dans celui des photocatalyseurs composites préparés par hétérocoagulation, cette explication n'est pas tout à fait satisfaisante.

Une autre possibilité serait qu'une épaisseur trop importante de ZnO nuisent à l'activité photocatalytique sous rayonnement proche IR. En effet, la migration des porteurs de charges de l'interface entre UCNP@SiO₂ et ZnO vers les sites actifs (à l'interface ZnO/solution) pourrait être rendue moins favorable par une épaisseur de ZnO trop importante.

Enfin, nous ne pouvons pas non plus exclure d'autres aspects, liés à la génération du rayonnement UV par le cœur d'upconversion. Il n'est, par exemple, pas possible de vérifier que le cœur d'upconversion a conservé toute sa capacité à produire du rayonnement UV sous irradiation proche IR, après la création de la coquille de ZnO par voie hydrothermale (alors que nous pouvons le postuler dans le cas des composites préparés par hétérocoagulation, du fait des conditions de synthèse très douces qui sont mises en œuvre). Nous ne pouvons pas non plus exclure que la taille importante des composites UCNP@SiO₂@ZnO pH-8,3 (Figure 5.12 page 310) conduisent à une diffusion importante de la lumière par la suspension colloïdale et donc à une diminution très rapide de la densité de puissance au sein de la solution, ce qui est néfaste à la production du rayonnement UV. Les composites préparés par voie hydrothermale, bien que prometteurs, nécessitent donc une étude plus détaillée pour mieux optimiser leurs propriétés en vue d'atteindre une activité photocatalytique supérieure.

Conclusion et perspectives

Des composites UCNP@SiO₂@ZnO ont été préparés par deux voies de synthèse : l'hétérocoagulation et la méthode hydrothermale assistée par micro-ondes. Les préparations ont été effectuées par une transposition simple des conditions optimisées, dans le Chapitre 4 sur SiO₂ NPs, aux UCNP@SiO₂.

Par hétérocoagulation, des ZnO NBs de différents rapports d'aspect ont été adsorbés à la surface de UCNP@SiO₂, suite au simple mélange des nanoparticules dissimilaires préformées dans deux solvants compatibles (méthanol-chloroforme pour les ZnO NBs et éthanol pour les UCNP@SiO₂). Les propriétés des ZnO NBs avant adsorption sont conservées après celle-ci. La limite qui réside dans le pourcentage massique en ZnO maximal (~35%), observée pour SiO₂@ZnO NBs, est vérifiée avec les UCNP@SiO₂@ZnO NBs. En raison de cette limite, la coquille de ZnO au sein de UCNP@SiO₂@ZnO NBs ne tire pas avantage de la totalité des émissions UV, malgré la présence probable d'un double phénomène d'absorption et de transfert d'énergie.

La croissance d'un enrobage de ZnO par voie hydrothermale assistée par micro-ondes permet de lever ces limitations. Par ailleurs, la morphologie de l'enrobage peut être modulée par le choix de l'additif organique (PVP *vs.* citrate de sodium) ou encore le pH initial du mélange réactionnel.

Les composites UCNP@SiO₂@ZnO obtenus par hétérocoagulation ont, sous rayonnement UV, une activité photocatalytique identique (voir supérieure) à celles des ZnO NBs correspondant alors que, pour les composites obtenus par synthèse hydrothermale, l'activité photocatalytique des UCNP@SiO₂@ZnO est généralement inférieure à celle du composite SiO₂@ZnO correspondant. Cela peut s'expliquer par le fait que l'hétérocoagulation se fait dans des conditions très douces de pH et de température, peu susceptibles de modifier les propriétés des ZnO NBs utilisés alors que la croissance de ZnO en conditions hydrothermales nécessite des conditions plus sévères (dont nous avons vu, dans le Chapitre 4, en particulier pour le pH le plus basique, qu'elles étaient susceptibles d'entraîner une dissolution de la silice et pourraient donc dans le cas de cœur UCNP@SiO₂ également conduire à une dissolution partielle des UCNPs). Parmi tous les composites UCNP@SiO₂@ZnO

préparés pour cette étude, c'est donc l'échantillon obtenu par hétérocoagulation en utilisant les ZnO NBs de rapport d'aspect élevé qui conduit à l'activité photocatalytique sous rayonnement UV la plus importante.

L'étude préliminaire de l'activité photocatalytique sous rayonnement proche IR montre que le classement établi à partir des activités sous rayonnement UV est respecté. Cependant, l'activité photocatalytique du composite obtenu par croissance hydrothermale (UCNP@SiO₂@ZnO pH-8,3) est très faible par rapport à celles des composites préparés par hétérocoagulation et plus faible qu'attendu sur la base de son activité photocatalytique sous rayonnement UV. Des expériences complémentaires seraient nécessaires pour mieux comprendre l'origine de cette faible activité.

Références

1. Aguilar, O., Castro, S. de, Godoy, M. P. F. & Dias, M. R. S. Optoelectronic characterization of $Zn_{1-x}Cd_xO$ thin films as an alternative to photonic crystals in organic solar Cells. *Opt. Mater. Express* **9**, 3638–3648 (2019).
2. Melle, S. *et al.* Förster Resonance Energy Transfer Distance Dependence from Upconverting Nanoparticles to Quantum Dots. *J. Phys. Chem. C* **122**, 18751–18758 (2018).
3. Bednarkiewicz, A., Nyk, M., Samoc, M. & Strek, W. Up-conversion FRET from $Er^{3+}/Yb^{3+}:NaYF_4$ Nanophosphor to CdSe Quantum Dots. *J. Phys. Chem. C* **114**, 17535–17541 (2010).
4. Tang, Y., Di, W., Zhai, X., Yang, R. & Qin, W. NIR-Responsive Photocatalytic Activity and Mechanism of $NaYF_4:Yb,Tm@TiO_2$ Core–Shell Nanoparticles. *ACS Catal.* **3**, 405–412 (2013).
5. Guo, X., Song, W., Chen, C., Di, W. & Qin, W. Near-infrared Photocatalysis of β - $NaYF_4:Yb^{3+},Tm^{3+}@ZnO$ composites. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 14681 (2013).
6. Colbeau-Justin, C., Kunst, M. & Huguenin, D. Structural Influence on Charge-carrier Lifetimes in TiO_2 Powders Studied by Microwave Absorption. *J. Mater. Sci.* **38**, 2429–2437 (2003).
7. Boujday, S., Wünsch, F., Portes, P., Bocquet, J.-F. & Colbeau-Justin, C. Photocatalytic and Electronic Properties of TiO_2 Powders Elaborated by Sol–gel Route and Supercritical Drying. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **83**, 421–433 (2004).

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de ce projet consiste en la préparation de photocatalyseurs nanocomposites possédant une activité photocatalytique, sous un rayonnement proche infrarouge. Pour y parvenir, la conception de composites UCNP@SiO₂@ZnO a été développée, où chacune des composantes a un rôle bien défini :

- ❖ le cœur d'upconversion (UCNP) génère in-situ et localement de la lumière depuis une illumination proche infrarouge, à travers le processus d'upconversion ;
- ❖ la couche en surface de photocatalyseur (@ZnO), suite à l'émission de lumière par l'UCNP, est excitée si l'énergie de l'émission est supérieure à son gap d'énergie et produit en conséquence des espèces réactives de l'oxygène permettant la dégradation de polluants ;
- ❖ la coquille intermédiaire de silice (@SiO₂) protège l'UCNP du milieu environnant et sert de couche d'accroche au ZnO.

Dans l'élaboration de UCNP@SiO₂@ZnO, la première étape a donc été la préparation et l'étude des UCNPs choisies : LiYF₄:Yb³⁺(25%),Tm³⁺(0,5%). Les nanoparticules synthétisées, dont la longueur et la largeur sont respectivement de ~90 nm et ~65 nm (forme bipyramidale à base carrée), possèdent une intense luminescence d'upconversion sous une excitation à 976 nm. Plusieurs émissions notables ont été observées : dans le proche infrarouge à 792 nm, dans le visible à 450 nm et à 475 nm ainsi que dans l'UV à 347 nm et à 362 nm.

Les émissions d'UV remarquées, particulièrement intéressantes car ayant une énergie supérieure au gap d'énergie du ZnO (3,3 eV, soit 375 nm), s'élèvent et sont favorisées à mesure que la densité de puissance du laser 976 nm augmente (gamme d'irradiance étudiée de 74 W/cm² à 1900 W/cm²). Cette luminescence des UCNPs a été mesurée dans le cyclohexane, milieu dans lequel ces nanoparticules sont stables en raison de la présence après synthèse de ligands oléates hydrophobes en surface. Or, la luminescence d'upconversion des UCNPs est dépendante du milieu, où ceux pourvu de liaisons -OH (e.g. l'eau, le milieu d'application des composites) sont néfastes au rendement d'upconversion.

Un enrobage de silice par microémulsion en phase a alors été employé, en partie pour limiter le phénomène de désactivation de surface responsable de la perte en luminescence. Cette méthode, bien que fortement consommatrice en produits organiques (e.g. cyclohexane, Triton X-45) et peu respectueuse des principes de la chimie verte, a été privilégiée pour l'enrobage des UCNPs hydrophobes. L'utilisation de la microémulsion en phase inverse a permis de

contrôler précisément l'épaisseur de la couche de silice, de 2 nm à 14 nm, en variant le volume ajouté de précurseur de silice. La coquille de silice est homogène et mieux définie lorsque son épaisseur est supérieure ou égale à 4 nm.

La maîtrise de l'enrobage de silice par microémulsion en phase inverse a ensuite permis d'analyser l'effet de son épaisseur sur la luminescence d'upconversion des UCNP@SiO₂ en milieu éthanolique. Il s'est avéré qu'une couche ultrafine de 4 nm est optimale pour la luminescence des UCNP@SiO₂. En effet, pour cette épaisseur de coquille de silice, leur luminescence d'upconversion reste élevée après redispersion dans l'éthanol, malgré les groupements -OH de ce solvant qui contribuent à une extinction de surface du phénomène d'upconversion. Toutefois, des mesures de rendement d'upconversion des UCNP@SiO₂ (non réalisées faute d'équipement) en comparaison de celles des UCNPs, dans des conditions identiques, serait le bienvenu afin de démontrer l'avantage de la présence de cette coquille.

Concernant l'enrobage de silice, une voie alternative plus respectueuse de la chimie verte a été testée pour réaliser l'enrobage de silice dans un milieu eau-éthanol. La première étape a consisté en un échange de l'oléate par un silsesquioxane anionique. Cette étape permet le transfert des UCNPs en solvant hydrophile avec un très bon rendement, proche de 100%, et en un temps relativement rapide. Le polyanion silicique recouvre alors la surface des UCNPs d'une couche fine dont la nature chimique, proche de celle de la silice, s'est avérée favorable pour orienter la croissance ultérieure d'une coquille de silice par une méthode de Stöber modifiée. Ce protocole expérimental reste cependant à optimiser afin d'éviter la formation de coquilles avec de multiples cœurs.

La dernière étape de synthèse des composites UCNP@SiO₂@ZnO concerne enfin la formation d'une coquille de ZnO à la surface des UCNP@SiO₂. Parmi les méthodes de synthèse appliquées à l'enrobage de LiYF₄:Yb³⁺,Tm³⁺@SiO₂ par du ZnO, la synthèse hydrothermale assistée par micro-ondes ainsi que l'hétérocoagulation ont été privilégiées en raison de la rapidité de préparation et de la simplicité de leur mise en œuvre. Une optimisation intermédiaire de ces deux méthodes de préparation a été conduite sur des nanoparticules de SiO₂ (SiO₂ NPs) ayant une surface spécifique semblable aux UCNP@SiO₂.

Pour la formation de composites SiO₂@ZnO par hétérocoagulation, des nanobâtonnets de ZnO (ZnO NBs) possédant différents rapports d'aspect ont tout d'abord été synthétisés. La

caractérisation de ces nanobâtonnets ont permis de mettre en lumière leur cristallinité croissante et des propriétés électroniques supérieures, à mesure que le rapport d'aspect augmente. Ensuite, les ZnO NBs ont été adsorbés à la surface de SiO₂ NPs, suite au simple mélange des nanoparticules dissimilaires préformées et dispersées dans deux solvants organiques compatibles (méthanol-chloroforme pour les ZnO NBs et éthanol pour les SiO₂ NPs).

L'avantage de la formation d'une coquille de ZnO par hétérocoagulation a résidé dans la conservation des propriétés des ZnO NBs après leur adsorption sur silice. Ainsi, les propriétés électroniques et photocatalytiques de la couche formée de ZnO NBs correspondent à celles des ZnO NBs seuls. Cependant, le pourcentage massique en ZnO maximal dans les composites n'est modulable que de manière limitée, qui ne semble pas pouvoir excéder 30-35% massique en raison du mode d'adsorption des ZnO NBs sur SiO₂ NPs.

L'inconvénient susmentionné a pu être surmonté avec la croissance d'un enrobage de ZnO par voie hydrothermale assistée par micro-ondes. En effet, cette deuxième méthode de synthèse a permis de varier librement la teneur en ZnO du composite (entre 50% et 80%) en ajustant simplement la concentration en précurseurs. Ajouté à cela, la morphologie de l'enrobage a été modulée par la modification de la concentration en précurseurs, le choix de l'additif organique (PVP vs. citrate de sodium) ou encore le pH initial du le mélange réactionnel.

Ensuite, la comparaison des propriétés développées par les composites SiO₂@ZnO obtenus par hétérocoagulation et par voie hydrothermale assistée par micro-ondes montrent que la seconde méthode a produit des composites moins efficaces dans la dégradation de substrats modèles (Rhodamine B, phénol), bien que le pourcentage massique en ZnO soit supérieur. L'origine de l'activité photocatalytique diminuée des composites obtenus par voie hydrothermale peut s'expliquer par de multiples raisons : (1) une cristallinité moindre, (2) la présence augmentée de défauts de cœur, ou (3) la présence d'adsorbats après synthèse (PVP ou citrate de sodium).

Les deux méthodes optimisées d'enrobage de ZnO ont finalement été transposées aux UCNP@SiO₂ pour la formation des composites d'intérêt dans ce projet : les UCNP@SiO₂@ZnO. Dans la transposition de la méthode d'hétérocoagulation, des ZnO NBs de différents rapport d'aspect ont été adsorbés à la surface de UCNP@SiO₂ dans des conditions

similaires qu'avec les SiO₂ NPs. La conservation des propriétés des ZnO NBs après adsorption sur UCNP@SiO₂ est vérifiée. Par hétérocoagulation, la modulation des propriétés de la couche de ZnO est donc contrôlée par celles des nanoparticules de ZnO à adsorber. Mais le pourcentage massique en ZnO maximal atteint (~35%) au sein des composites UCNP@SiO₂@ZnO obtenus par hétérocoagulation est restreinte. En raison de cette limite, la coquille de ZnO au sein de UCNP@SiO₂@ZnO NBs ne tire pas avantage de la totalité des émissions UV générées par les cœurs d'upconversion, malgré la présence probable d'un double phénomène d'absorption et de transfert d'énergie. La croissance d'un enrobage de ZnO par voie hydrothermale assistée par micro-ondes a alors permis de complètement tirer avantage des émissions UV produites, en élevant le pourcentage massique en ZnO à 66%.

À l'image de ce qui a été constaté pour les SiO₂@ZnO, les composites UCNP@SiO₂@ZnO obtenus par hétérocoagulation ont une activité photocatalytique sous rayonnement UV supérieure à ceux réalisés par synthèse hydrothermale. Cela peut s'expliquer par le fait que l'hétérocoagulation se fait dans des conditions très douces, peu susceptibles de modifier les propriétés des ZnO NBs utilisés alors que la croissance de ZnO en conditions hydrothermales nécessite des conditions plus sévères (notamment de température et de pH). Parmi tous les composites UCNP@SiO₂@ZnO préparés pour cette étude, l'échantillon obtenu par hétérocoagulation en utilisant les ZnO NBs de rapport d'aspect élevé a conduit à l'activité photocatalytique sous rayonnement UV la plus importante.

L'étude préliminaire de l'activité photocatalytique sous rayonnement proche infrarouge montre que le classement établi à partir des activités sous rayonnement UV est respecté. L'activité photocatalytique des composites préparés par hétérocoagulation est bien plus élevée que ceux réalisés par croissance hydrothermale. Des expériences complémentaires sont encore nécessaires pour mieux comprendre l'origine de cette faible activité.

Des perspectives concernant l'amélioration des propriétés de composites SiO₂@ZnO ou UCNP@SiO₂@ZnO obtenus par voie hydrothermale assistée par micro-ondes existent. Des étapes subséquentes au traitement micro-ondes pourraient être introduites (e.g. maturation en solution, calcination) dont le but serait d'augmenter la cristallinité du ZnO ou encore réduire les défauts de cœur/joints de grains. L'influence d'autres paramètres sur l'activité photocatalytique (en particulier la surface spécifique de l'échantillon et la présence de molécules d'additif organique en surface du ZnO) restent à explorer. Aussi, des perspectives à

plus long terme concernerait le couplage de la coquille de ZnO avec des nanoparticules plasmoniques, afin d'élever son activité photocatalytique et permettre d'étendre sa gamme d'excitation jusque dans le visible et tirer avantage des émissions de lumière bleue des UCNPs.

Les UCNPs utilisées dans ce projet ont des dimensions à la limite de l'échelle nanométrique. Elles pourraient être remplacées par des nanoparticules d'upconversion de dimensions inférieures dont la luminescence reste importante. Cela permettrait d'une part d'augmenter en théorie la surface spécifique des composites finaux, mais aussi de réduire les phénomènes (néfastes pour le rendement d'upconversion) de diffusion de lumière liés à une dimension micrométrique des composites finaux. Ajouté à cela, le rendement d'upconversion des UCNPs est très généralement très faibles. De nouvelles stratégies dans l'élaboration de UCNPs novateurs restent donc nécessaires dans le but de surmonter cette restriction défavorable à l'application photocatalytique des composites UCNP@SiO₂@ZnO.

Pour l'application future des UCNP@SiO₂@ZnO dans la dépollution des eaux usées, il sera tout d'abord nécessaire de mettre au point un réacteur photocatalytique adapté, où l'ensemble de la cellule (ou tout du moins la totalité des composites présents) est illuminé par la source proche infrarouge. Une dépollution à grande échelle en présence des UCNP@SiO₂@ZnO pourrait s'effectuer par leur immobilisation sur membranes afin de faciliter leur récupération.

Enfin, les composites UCNP@SiO₂@ZnO développés dans le cadre de ce projet de thèse peuvent s'inscrire dans des applications autres que la photocatalyse. Le ZnO est également connu pour ses applications biomédicales et antibactériennes. L'application de UCNP@SiO₂@ZnO, activables sous rayonnement proche infrarouge, à des fins biomédicales est intéressante en raison de la meilleure profondeur de pénétration de ce rayonnement dans les tissus biologiques.

Annexe

Table des matières

A.	Images MET des trois lots d'UCNPs.....	337
B.	Reproductibilité de l'enrobage de silice selon le lot d'UCNPs	338
C.	Reproductibilité concernant la variation de l'épaisseur de la couche de silice	340
D.	Échange de ligands.....	343
E.	Comparaison complémentaire des analyses de TRMC	344

A. Images MET des trois lots d'UCNPs

Cette partie regroupe les images de MET des lots d'UCNPs A, B et C qui sont décrits dans le Chapitre 3 au sein du Tableau 3.1 page 150.

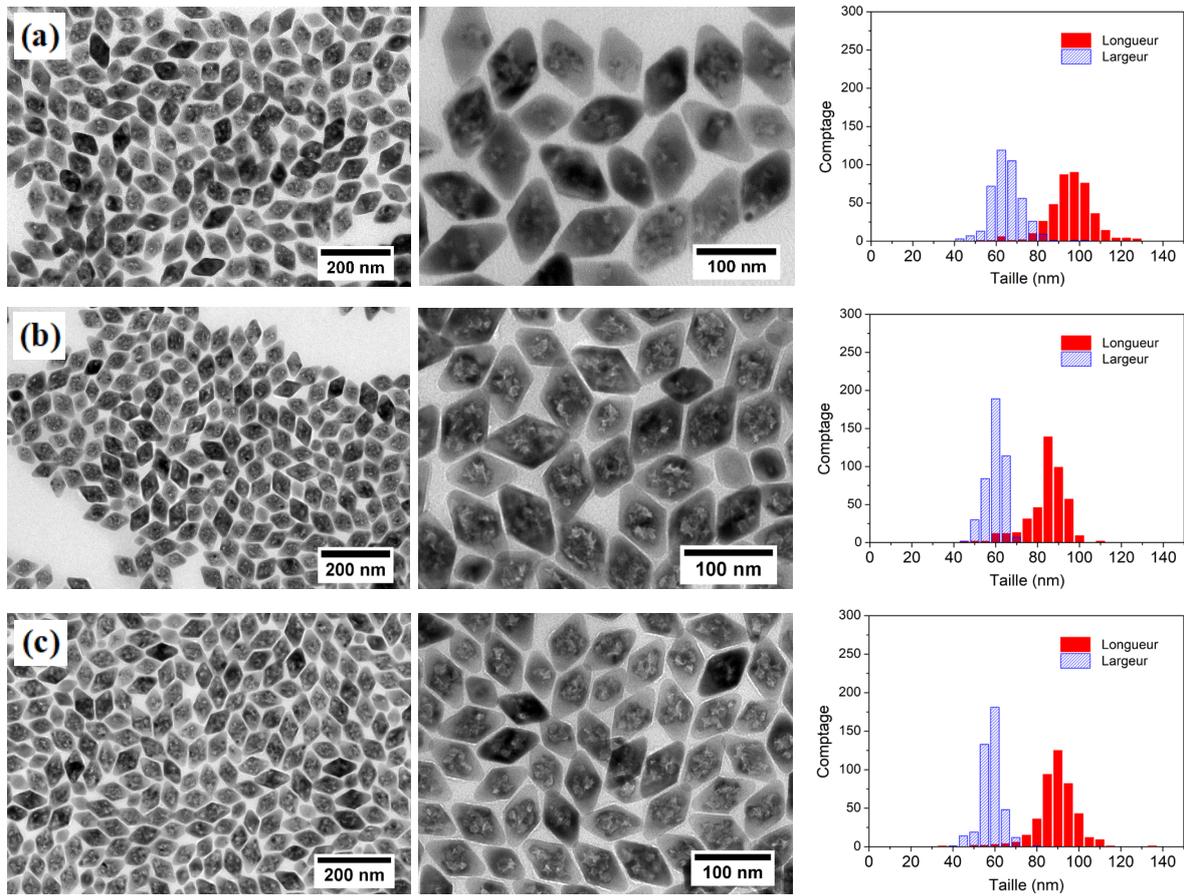


Figure 1. Images MET et distribution en taille des trois lots d'UCNPs : (a) lot A, (b) lot B et (c) lot C.

B. Reproductibilité de l'enrobage de silice selon le lot d'UCNPs

Les différents lots de UCNPs, ayant des tailles différentes, ont été enrobés de silice. Les conditions expérimentales sont les mêmes que celles décrites dans le Tableau 3.2 page 161, mais avec un volume de TEOS fixé à 50 μL .

La Figure II montre que l'enrobage est monodisperse et reproductible sur les différents lots d'UCNPs. L'épaisseur de la couche de silice est de 6 nm dans les trois cas bien que la taille des nanoparticules initiales à enrober soient différentes (Tableau I).

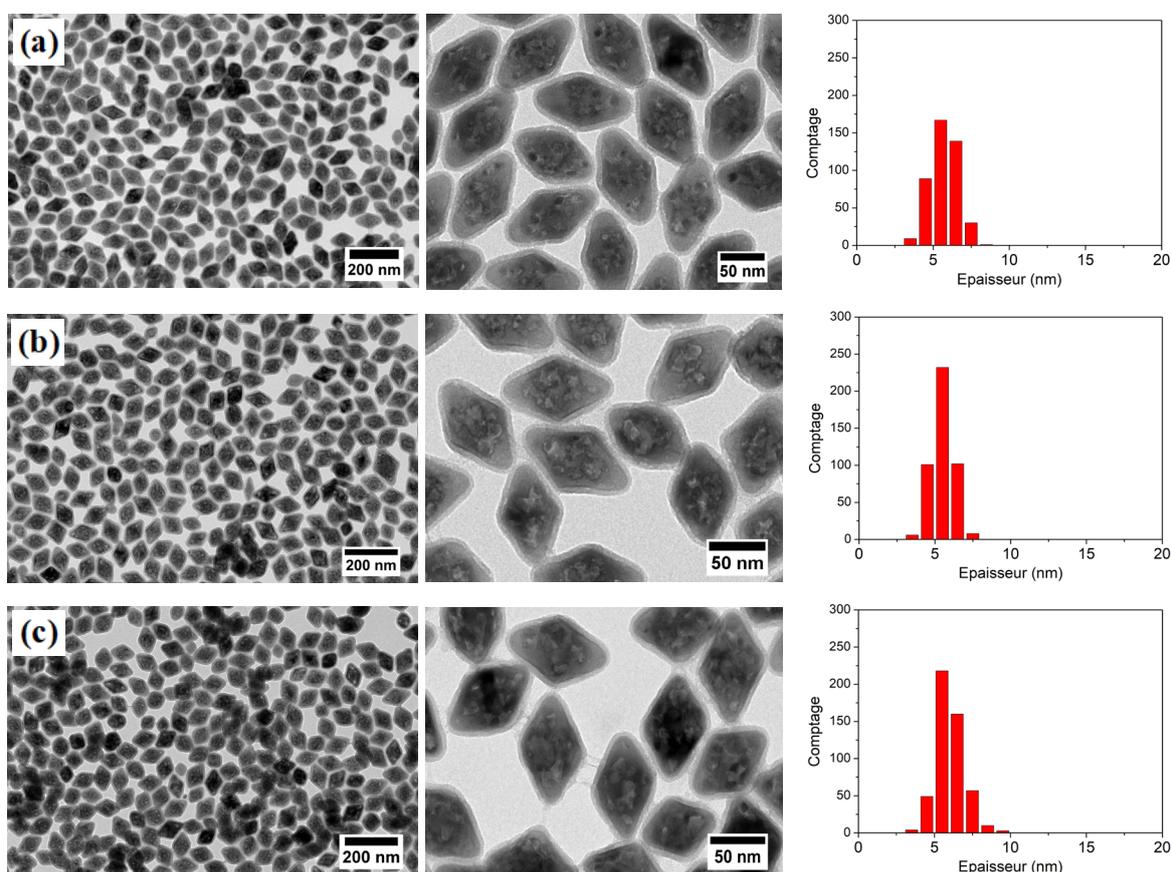


Figure II. Images MET des reproductions d'enrobage de silice sur les différents lots d'UCNPs et distributions des épaisseurs de silice mesurées : (a) lot A, (b) lot B et (c) lot C.

Cela s'explique par un paramètre à prendre en considération dans les enrobages de nanoparticules dont la taille varie mais pas la masse introduite : la surface théorique (en m^2/g) des nanoparticules à recouvrir. La surface théorique des UCNPs a été calculée selon l'Éq. III,

avec L la longueur des UCNP et l leur largeur (tous les deux en nm), ρ la masse volumique de LiYF_4 équivalente à $3,97 \text{ g/cm}^3$.

$$\begin{aligned} \text{Surface d'une bipyramide à base carrée} \\ = 2.l.\sqrt{(L^2 + l^2)} \end{aligned} \quad \text{Éq. I}$$

$$\text{Volume d'une bipyramide à base carrée} = \frac{l^2.L}{3} \quad \text{Éq. II}$$

$$\text{Surface théorique} = \frac{6000\sqrt{L^2 + l^2}}{\rho.L.l} \quad \text{Éq. III}$$

Le volume de SiO_2 V_{SiO_2} (en m^3) au sein des composites UCNP@ SiO_2 en fonction de l'épaisseur e (en m) de la couche de silice est estimée à partir de l'Éq. IV ; avec L la longueur des UCNP et l leur largeur (tous deux en m).

$$\begin{aligned} V_{\text{SiO}_2} &= V_{\text{UCNP@SiO}_2} - V_{\text{UCNP}} \\ &= \frac{2.(l + 2e)^2.(L + 2e)}{3} - \frac{2.l^2.L}{3} \\ &= \frac{4e}{3} [2L(l + e) + (l + 2e)^2] \end{aligned} \quad \text{Éq. IV}$$

Tableau I. Épaisseurs de silice obtenues en fonction des lots d'UCNPs.

Lot	Taille (nm)	Surface théorique (m^2/g)	Épaisseur de silice (nm)
A	96 x 65	28	6 ± 1
B	85 x 60	31	6 ± 1
C	90 x 58	31	6 ± 1

Il est remarqué que malgré les différences en taille des lots d'UCNPs A, B et C, la surface théorique des nanoparticules est proche, autour de $30 \text{ m}^2/\text{g}$. Ainsi, la surface d'échantillon à enrober par reproduction est quasiment identique, conduisant à une épaisseur de silice dans les trois cas de 6 nm dans mêmes conditions expérimentales. L'enrobage de silice des UCNP est donc reproductible en respectant rigoureusement la méthode et si les tailles de nanoparticules restent proches.

C. Reproductibilité concernant la variation de l'épaisseur de la couche de silice

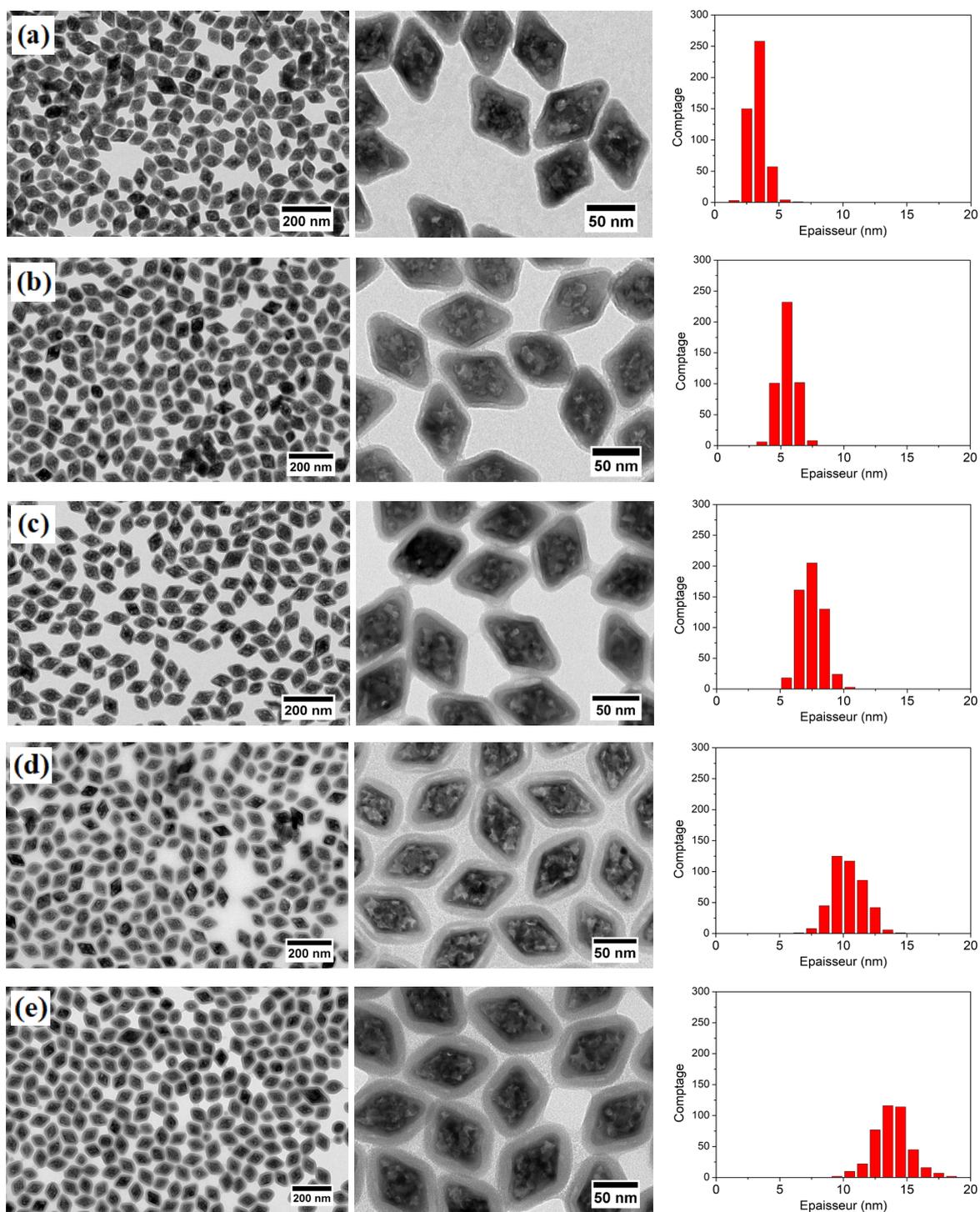


Figure III. Images MET des UCNPs du lot B enrobées par différentes épaisseurs de silice et distributions des épaisseurs de silice mesurées, avec un volume ajouté de TEOS de (a) 25 μL , (b) 50 μL , (c) 75 μL , (d) 100 μL et (e) 150 μL .

Il est vérifié que malgré les différences en taille des lots d'UCNPs B et C, la surface théorique des nanoparticules est identique ($31 \text{ m}^2/\text{g}$). La variation en épaisseur de silice pour les UCNPs de ces deux lots est reproductible. En effet, le Tableau II montre qu'en modulant le volume ajouté de TEOS dans la microémulsion en phase inverse, le changement en épaisseur de silice est identique pour les deux lots.

Tableau II. Épaisseur de silice des $\text{UCNP}@SiO_2$ obtenues par microémulsion en phase inverse à travers la variation du volume de TEOS ajouté.

V(TEOS) (μL)		25	50	75	100	150
Épaisseur de silice par MET (nm)	Lot B	4 ± 1	6 ± 1	8 ± 1	10 ± 1	14 ± 2
	Lot C	4 ± 1	6 ± 1	8 ± 1	10 ± 1	14 ± 2

Les mesures de DLS des divers $\text{UCNP}@SiO_2$ sont montrées dans la Figure IVa et celle de potentiel zêta pour $\text{UCNP}@SiO_2-6$ est illustrée en exemple dans la Figure IVb. Le Tableau III regroupe les valeurs de diamètres solvodynamiques D_s mesurés par DLS ainsi que les valeurs de potentiel zêta.

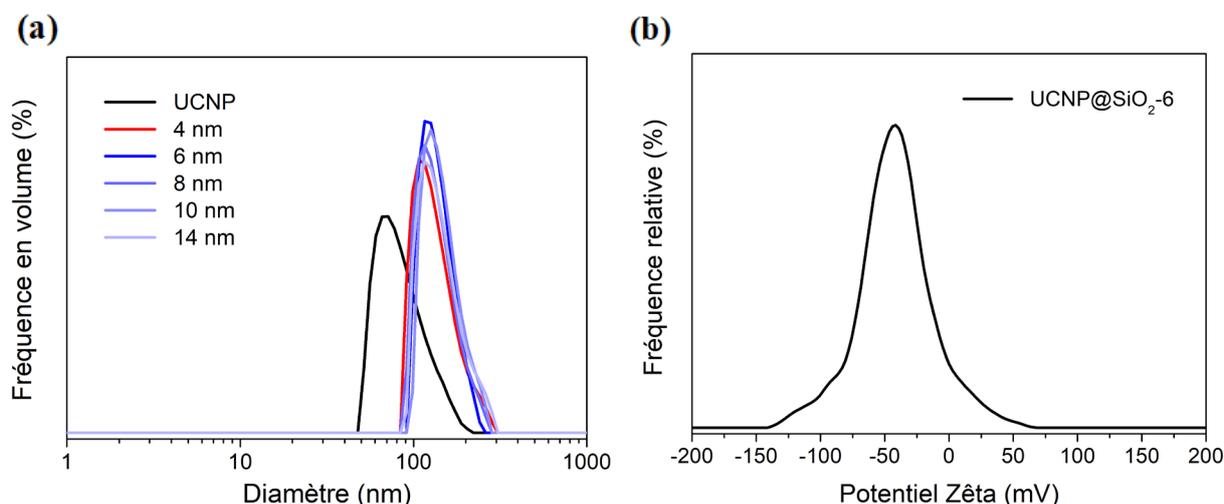


Figure IV. (a) Mesures de DLS des UCNPs ainsi que des $\text{UCNP}@SiO_2$ avec différentes épaisseurs de silice et (b) mesures de potentiel zêta de $\text{UCNP}@SiO_2-6$. Les UCNPs sont dispersées dans le cyclohexane à une concentration de $0,5 \text{ mg/mL}$ et les $\text{UCNP}@SiO_2$ sont dispersées dans l'éthanol à une concentration de $0,1 \text{ mg/mL}$.

Comme observé pour les $\text{UCNP}@SiO_2$ obtenus avec le lot C d'UCNPs, les diamètres solvodynamiques mesurés ne permettent pas de différencier les épaisseurs de silice réalisées. Mais les solutions de $\text{UCNP}@SiO_2$ sont stables dans l'éthanol car aucune agglomération ou

agrégation n'est visible. Les fortes valeurs de potentiel zêta négatives confirment leur stabilité colloïdale.

Tableau III. Diamètres solvodynamiques mesurés par DLS et valeurs de potentiel zêta des différents UCNP@SiO₂ obtenus, après lavage et dispersion dans l'éthanol à une concentration de 0,1 mg/mL.

Épaisseur de silice par MET (nm)	0 *	4 ± 1	6 ± 1	8 ± 1	10 ± 1	14 ± 2
D_s (nm)	77 *	107	116	116	126	126
ζ (mV)	/	-45	-46	-40	-39	-42

* UCNPs du lot B dispersées dans le cyclohexane, ayant une longueur mesurée par MET de 85 nm et une largeur de 60 nm

D. Échange de ligands

La phase organique a été caractérisée par spectroscopie de photoluminescence, après transfert de phase des UCNPs (Figure V).

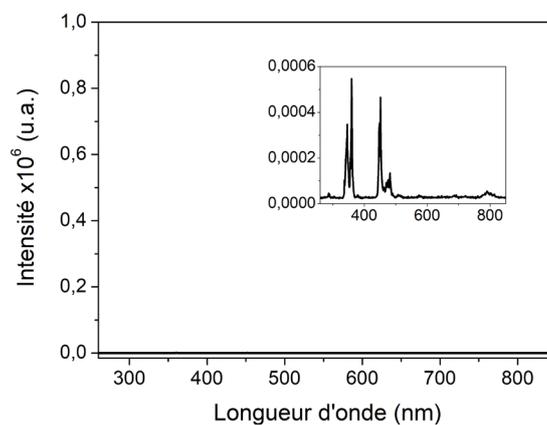


Figure V. Luminescence d'UC mesurée dans la phase organique après transfert de phase.

Il a été présumé par mesure de DLS que le taux de transfert des UCNPs vers la phase organique est supérieure à 90%. L'intensité en luminescence d'UC quasiment nulle mesurée dans la phase organique après transfert de phase confirme l'hypothèse.

E. Comparaison complémentaire des analyses de TRMC

Les spectres de TRMC acquis concernant les $\text{UCNP@SiO}_2\text{@ZnO}$ NB-4,3 sont comparés dans cette partie avec ceux de ZnO NB-4,3 et $\text{SiO}_2\text{@ZnO}$ NB-4,3.

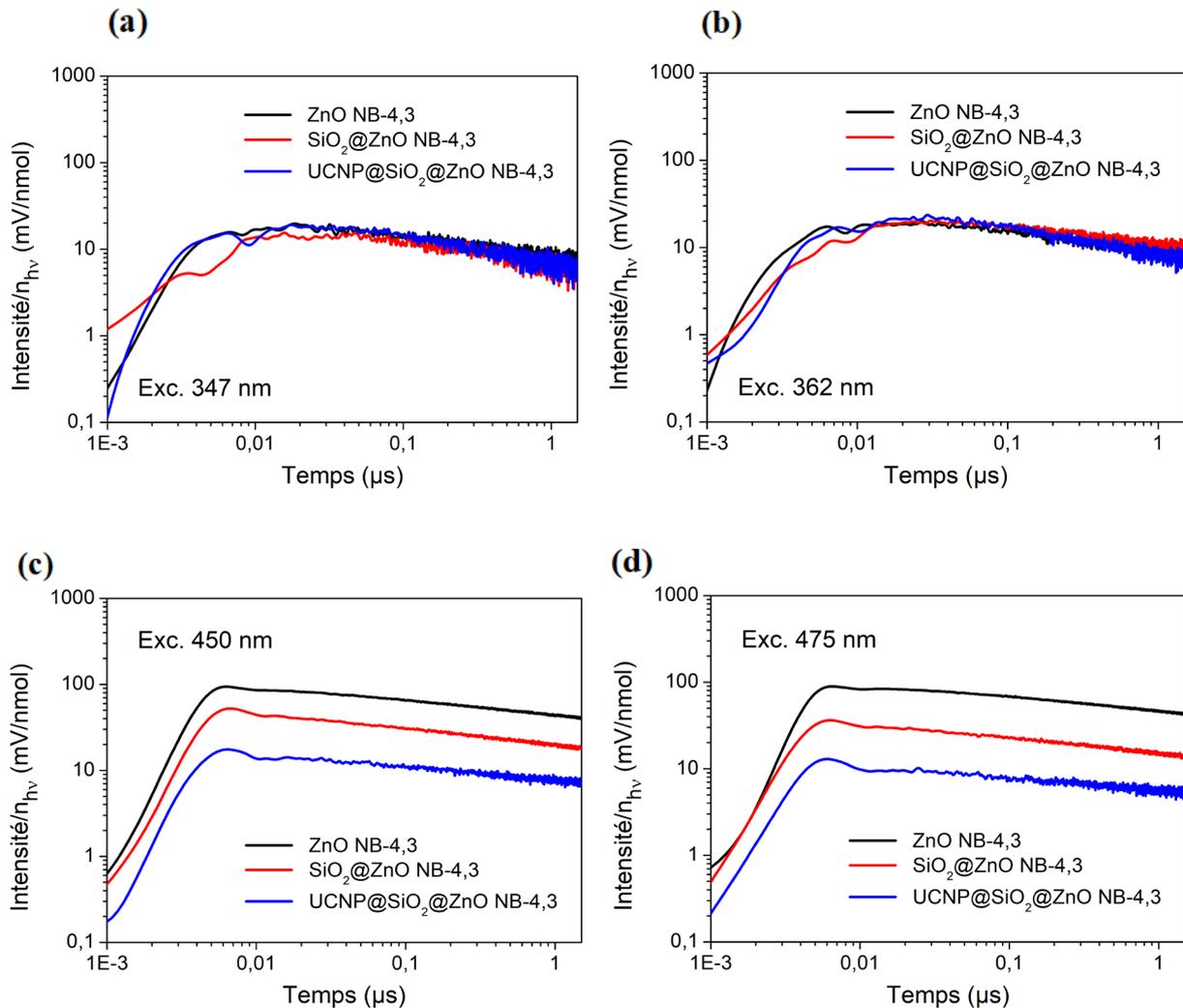


Figure VI. Mesures de TRMC de ZnO NB-4,3, $\text{SiO}_2\text{@ZnO}$ NB-4,3 et de $\text{UCNP@SiO}_2\text{@ZnO}$ NB-4,3, sous une excitation à : (a) 347 nm, (b) 362 nm, (c) 450 nm et (d) 475 nm.

Une nette diminution des valeurs de $I_{\text{max}}/n_{\text{hv}}$ est à noter sous les longueurs d'onde d'excitation visible (ZnO NB-4,3 > $\text{SiO}_2\text{@ZnO}$ NB-4,3 > $\text{UCNP@SiO}_2\text{@ZnO}$ NB-4,3) alors que celles obtenues sous irradiation UV ne varient que peu. Ces variations ne sont pas liées au pourcentage massique en ZnO dans les échantillons, dans la mesure où les valeurs de $I_{\text{max}}/n_{\text{hv}}$

sont proches lorsqu'une irradiation UV est utilisée. La silice voire les UCNPs pourraient alors avoir une certaine influence sur la formation des porteurs de charge sous irradiation UV ou visible des ZnO NB-4,3. Mais il n'est pas possible de conclure précisément sur l'origine de telles variations en raison de la sensibilité des valeurs I_{\max}/n_{hv} à de multiples facteurs.

Tableau IV. Valeurs de I_{\max}/n_{hv} extraites des chronogrammes de TRMC concernant les différents $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NBs et ZnO NBs respectifs.

λ (nm)	I_{\max}/n_{hv} (mV/nmol)		
	NB-4,3	$\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NB-4,3	UCNP@ $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NB-4,3
347	20 ± 1	17 ± 1	18 ± 1
362	20 ± 1	19 ± 1	19 ± 1
450	98 ± 4	51 ± 1	22 ± 2
475	89 ± 1	36 ± 1	14 ± 1

Sous une illumination à 347 nm et à 362 nm, les valeurs de $I_{40\text{ns}}/I_{\max}$ sont plus importantes pour les nanobâtonnets adsorbés sur silice (ou UCNP@ SiO_2) que pour les ZnO NB-4,3 seuls (0,90 contre 0,80). Cela suggère que les propriétés électroniques de ZnO NB-4,3 adsorbés sur silice sont modifiées. La présence de silice aiderait à ralentir la recombinaison des porteurs de charge aux temps courts.

Tableau V. Valeurs de $I_{40\text{ns}}/I_{\max}$ extraites des chronogrammes de TRMC concernant les différents $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NBs et ZnO NBs respectifs.

λ (nm)	$I_{40\text{ns}}/I_{\max}$		
	NB-4,3	$\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NB-4,3	UCNP@ $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NB-4,3
347	$0,82 \pm 0,04$	$0,90 \pm 0,05$	$0,90 \pm 0,04$
362	$0,84 \pm 0,01$	$0,90 \pm 0,05$	$0,91 \pm 0,06$
450	$0,84 \pm 0,04$	$0,73 \pm 0,05$	$0,73 \pm 0,04$
475	$0,86 \pm 0,01$	$0,72 \pm 0,02$	$0,72 \pm 0,04$

Par contre, sous excitation visible, l'opposé est observé. En effet, les valeurs de $I_{40\text{ns}}/I_{\max}$ pour ZnO NB-4,3 sont supérieures à 0,80 alors que celles de $\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ NR-45 et

UCNP@SiO₂@ZnO NR-45 sont de $\sim 0,72$. Il semble donc que sous excitation à 450 nm et à 475 nm, la recombinaison des porteurs de charge soit plus rapide en présence de silice.

Les valeurs de k_D ne varient pas particulièrement des ZnO NB-4,3 aux UCNP@SiO₂@ZnO NB-4,3. En comparant les valeurs de k_D sous excitation UV à celles sous irradiation visible, il est remarqué que les valeurs de k_D sont supérieures dans le premier cas que dans le deuxième. Les porteurs de charge sont donc moins piégés aux temps longs sous irradiation UV que sous irradiation visible.

Tableau VI. Valeurs de k_D extraites des chronogrammes de TRMC concernant les différents ZnO NBs.

λ (nm)	k_D		
	NB-4,3	SiO ₂ @ZnO NB-4,3	UCNP@SiO ₂ @ZnO NB-4,3
347	0,23 ± 0,01	0,26 ± 0,03	0,27 ± 0,01
362	0,23 ± 0,01	0,24 ± 0,02	0,24 ± 0,02
450	0,17 ± 0,01	0,20 ± 0,01	0,16 ± 0,01
475	0,17 ± 0,01	0,19 ± 0,01	0,15 ± 0,01

Pour cette série de caractérisation impliquant les échantillons formés de ZnO NB-4,3, il semble que la présence de silice diminue la vitesse de recombinaison des porteurs de charge sous les longueurs d'onde d'irradiation UV, alors que l'opposé est observé sous une excitation visible. Ensuite, il est difficile de mettre en lumière une quelconque influence des UCNPs sur les propriétés électroniques des ZnO NBs adsorbées à la surface de UCNP@SiO₂@ZnO NB-4,3.

Résumé :

Les photocatalyseurs tels que l'oxyde de zinc (ZnO) peuvent minéraliser les polluants organiques toxiques et persistants dans les eaux usées. Ils ne sont cependant pas efficaces dans les eaux très contaminées, suite à la nécessité d'une activation par une lumière UV qui n'y pénètre que faiblement. Dans ce projet, il est envisagé de surmonter les limites des photocatalyseurs évoqués par le développement de composites UCNP@SiO₂@ZnO : avec (i) UCNP un cœur d'upconversion LiYF₄:Yb³⁺,Tm³⁺ ayant le rôle de produire *in situ* de l'UV sous une excitation proche IR, (ii) @SiO₂ un enrobage de silice ultrafin protégeant l'UCNP du milieu environnant et facilitant le dépôt de (iii) @ZnO, une couche de ZnO dont le rôle est de dégrader les polluants organiques, une fois activée par l'UV localement émis depuis l'UCNP. Après l'obtention des UCNPs par décomposition thermique, diverses méthodes de synthèse ont été employées pour former UCNP@SiO₂@ZnO : @SiO₂ par microémulsion en phase inverse ou par une méthode de Stöber modifiée, et @ZnO par hétérocoagulation ou par voie hydrothermale assistée par micro-ondes. Les propriétés luminescentes des UCNPs, avant et après enrobage de silice, ont été étudiées. La formation d'une coquille de ZnO a premièrement été réalisée sur des nanoparticules de silice modèles, avant transposition pour la préparation des UCNP@SiO₂@ZnO d'intérêt. La morphologie tout comme les propriétés optiques, électroniques et photocatalytiques ont été caractérisées à chaque étape. Une compréhension des relations structure-propriétés dans UCNP@SiO₂@ZnO a été conduite afin d'augmenter la synergie entre les trois composantes et d'obtenir des propriétés résultantes optimales.

Mots clés : Upconversion, Enrobages d'oxydes, Nanocomposites, Hétérocoagulation, Synthèse assistée par micro-ondes, Photocatalyse, Traitement des eaux usées

Nanocomposites photocatalysts UCNP@SiO₂@ZnO, active under near-infrared light, for wastewater treatment

Abstract:

Photocatalysts such as zinc oxide (ZnO) can mineralize toxic and persistent organic pollutants present in wastewaters. Unfortunately, these photocatalysts lose part of their effectiveness because they need to be activated by UV light, which has a limited penetration depth in highly contaminated wastewaters. In this project, we envision to address the limitations of classical photocatalysts by the development of UCNP@SiO₂@ZnO composites that enclose : (i) UCNP: a LiYF₄:Yb³⁺,Tm³⁺ core that enables the *in situ* generation of UV light under NIR illumination, (ii) @SiO₂, a thin silica coating, whose role is to protect the UCNP core from photocatalytic corrosion and to allow the growing of (iii) @ZnO, a high surface area ZnO shell with tunable morphology, whose role is to decompose the organic pollutant upon activation by the UV-light emitted from the UCNP core. Once the UCNPs are obtained by thermal decomposition, they were encapsulated in a silica shell using reverse microemulsion or a modified Stöber process. The luminescence properties of the UCNPs, before and after silica coating, were investigated. Finally, the ZnO overcoating was formed either by heterocoagulation or by microwave-assisted hydrothermal synthesis. The methods were first optimized on model silica nanoparticles, before transposition to UCNP@SiO₂ for the preparation of UCNP@SiO₂@ZnO. The morphologies as well as the optical, electronic and photocatalytic properties of the resulting particles were characterized at each step. An understanding on structure-properties relationship was conducted to improve the synergy between each layer and get optimal photocatalytic properties.

Keywords: Upconversion, Oxide coatings, Nanocomposites, Heterocoagulation, Microwave-assisted hydrothermal synthesis, Photocatalysis, Wastewater treatment